

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063436 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/62, C08G 63/87
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016766
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|--------------|-------------------------|----|
| 特願2003-5561 | 2003年1月14日 (14.01.2003) | JP |
| 特願2003-9942 | 2003年1月17日 (17.01.2003) | JP |
| 特願2003-12389 | 2003年1月21日 (21.01.2003) | JP |
| 特願2003-13305 | 2003年1月22日 (22.01.2003) | JP |
| 特願2003-66409 | 2003年3月12日 (12.03.2003) | JP |
| 特願2003-66403 | 2003年3月12日 (12.03.2003) | JP |
| 特願2003-66410 | 2003年3月12日 (12.03.2003) | JP |

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市 中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 益田 剛 (MASUDA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 神山 三枝 (KAMIYAMA, Mie) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 水村 知雄 (MIZUMURA, Tomoo) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

業所内 Ehime (JP). 宮坂 信義 (MIYASAKA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市 中央区南本町1丁目6番7号 帝人ファイバー株式会社内 Osaka (JP). 塚本 亮二 (TSUKAMOTO, Ryoji) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 服部 啓次郎 (HATTORI, Keijiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 中島 卓 (NAKAJIMA, Suguru) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 菊池 勝志 (KIKUCHI, Katsushi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 逢坂 浩幸 (OSAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町7番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町2丁目1番1号 株式会社帝人知的財産センター内 Tokyo (JP).

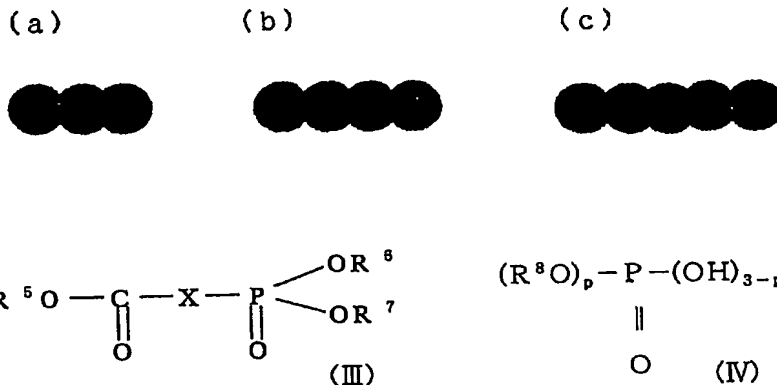
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER FIBERS HAVING DEFORMED SECTION

(54) 発明の名称: 異形断面ポリエステル繊維



component (D) represented by the following general formula (IV). The obtained fibers have a favorable color tone and excellent qualities without showing fluffing.

(57) Abstract: Polyester fibers having a deformed section are produced from a polyester polymer which is obtained by polycondensing an aromatic dicarboxylate ester in the presence of a catalyst containing a mixture of a Ti component (A) comprising at least one a titanium alkoxide or a reaction product thereof with a specific carboxylic acid or its anhydride with a P compound component (B) represented by the following general formula (III) and/or a reaction product of a Ti compound component (C) with a P compound

[続葉有]



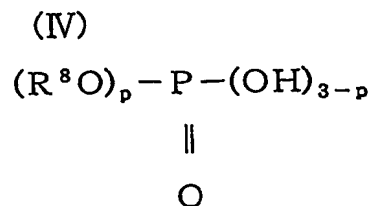
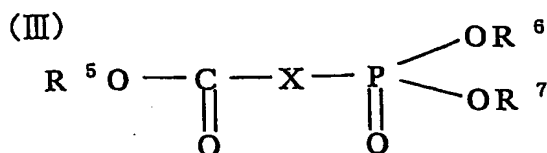
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

チタンアルコキシド又はそれと特定のカルボン酸又はその無水物との反応生成物の1種以上からなるTi化合物成分(A)と、式(III)のP化合物成分(B)との混合物、及び/又は Ti化合物成分(C)と、式(IV)のP化合物成分(D)との反応生成物を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られたポリエステルポリマーから、異形断面ポリエステル繊維を製造する。得られた繊維は良好な色調を有し、毛羽がなく高品質である。



明 細 書

異形断面ポリエステル繊維

5 技術分野

本発明は異形断面ポリエステル繊維に関するものである。さらに詳しく述べるならば、良好な色調と優れた成形性とを有するポリエステルポリマーにより製造された異形断面ポリエステル繊維に関するものである。

10 背景技術

ポリエステルポリマー、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

- 15 かかるポリエステルポリマーは、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステルも上記と同様の方法によって製造されている。

- 20 このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広く使用されている。

- 25 しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステルの長時間にわたって連続的に溶融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽、断糸あるいは繊維物性の斑などが発生するという問題がある。

特に、繊維横断面が異形化された繊維を溶融紡糸で製造しようとする、口金

孔形状も複雑なものとなり、上記口金異物が熔融ポリマーの吐出状態に及ぼす影響が大きく、紡糸においても毛羽、断糸などの問題が発生する。

このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、
5 特公昭 5 9 - 4 6 2 5 8 号公報参照。）、チタン化合物と垂リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエステル製造用触媒として使用すること（例えば、特開昭 5 8 - 3 8 7 2 2 号参照。）などが開示されている。確かに、これらの方法によれば、ポリエステルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は不十分であり、また得られるポリエステルポリマーの色調の
10 改善が必要である。

さらには、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすること（例えば、特開平 7 - 1 3 8 3 5 4 号公報参照。）が提案されている。しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要で
15 あるという問題がある。

発明の開示

本発明の第 1 の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調を有し、毛羽がなく高品質である異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。
20 ある。

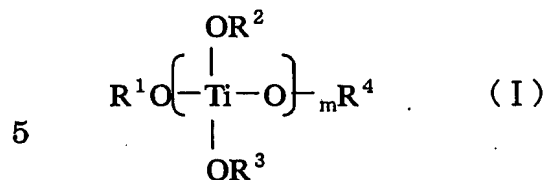
本発明の異形断面ポリエステル繊維は、ポリエステルポリマーを主成分として含有し、異形断面を有するポリエステル繊維であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、
25

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも 1 種を含むものであって、

前記混合物（1）が、下記成分（A）及び（B）：

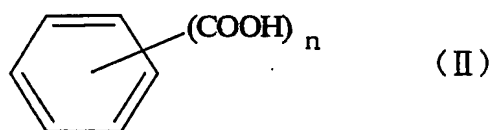
(A) (a) 下記一般式 (I):



10 [上記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～20 個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた 1 種を表し、 m は 1～4 の整数を表し、 m が 2、3 又は 4 の整数を表すとき、2 個、3 個又は 4 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっているてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

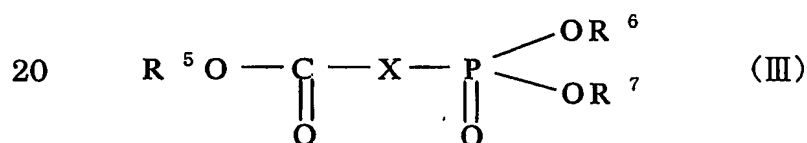
(b) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、下記一般式 (II):



15 [上記式 (II) 中、 n は、2～4 の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III):



[但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})-$ (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

25 により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する

比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 1.5 \quad (i)$$

$$1.0 \leq M_p + M_{Ti} \leq 1.00 \quad (ii)$$

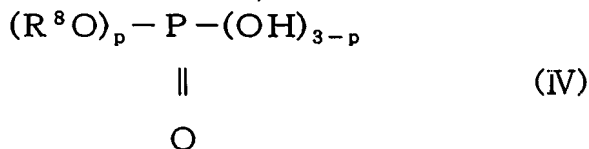
を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 R^8 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 p は 1 又は 2 の整数を表す。]
 により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、
 の反応生成物である

ことを特徴とする異形断面ポリエステル繊維である。

本発明の異形断面ポリエステル繊維において、前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲にあることが好ましい。

本発明の異形断面ポリエステル繊維において、前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に

換算して、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内にあることが好ましい。

本発明の異形断面ポリエステル繊維において、前記触媒用反応生成物(2)に用いられる一般式(IV)のリン化合物は、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

- 5 本発明の異形断面ポリエステル繊維において、前記芳香族ジカルボキシレートエステルは、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルであることが好ましい。

- 10 本発明の異形断面ポリエステル繊維において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

- 15 本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、ベトツキ感がなく、ソフト感、防透性、低通気性、吸水性、耐摩耗性に優れた布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

- 20 すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、単繊維の横断面形状が扁平形状であり、該扁平形状が長手方向に丸断面形状の3~6個が接合した形状を有している異形断面ポリエステル繊維である。

上記異形断面ポリエステル繊維において、無機粒子を0.2~10重量%含有していることが好ましい。

- 25 上記異形断面ポリエステル繊維の横断面において、長軸の幅Aと該長軸に直行する短軸の最大幅Bとの比A/Bで表される偏平度が、3~6であることが好ましい。

上記異形断面ポリエステル繊維の横断面において、短軸の最大幅Bと最小幅C

(丸断面形状の接合部で最小の幅)との比 B/C で表される異形度が、1より大きく、かつ、5未満であることが好ましい。

本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、吸水・速乾性に優れた異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、単繊維の横断面に繊維断面コア一部から外側へ突出したフィン部が3～8個存在し、下記式(iii)で定義する突起係数が0.3～0.7である異形断面ポリエステル繊維である。

10 突起係数 = $(a_1 - b_1) / a_1$ (iii)

[但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。]

上記異形断面ポリエステル繊維において、該繊維の結晶化度が30%以下であることが好ましい。

15 上記異形断面ポリエステル繊維において、該繊維の沸水収縮率が15～70%であることが好ましい。

本発明の第4の目的は、第1の目的に加え、嵩高で柔らかい風合いを有する布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

20 すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維であって、単繊維の横断面が、コア一部と、該コア一部の長さ方向に沿ってコア一部から放射状に突出した複数のフィン部とからなり、かつ下記式(iv)～(vi)を同時に満足するポリエステル繊維を、アルカリ減量処理してフィン部の少くとも一部をコア一部から分離させた異形断面ポリエステル繊維である。

1/20 ≤ S_B / S_A ≤ 1/3 (iv)

0.6 ≤ L_B / D_A ≤ 3.0 (v)

25 W_B / D_A ≤ 1/4 (vi)

(S_A はコア部の断面積、 D_A はコア部の断面が真円のときはその直径また真円でないときはその外接円直径を表わし、また S_B 、 L_B および W_B はそれぞれフィン部の断面積、最大長さおよび最大幅を表わす。)

- 上記異形断面ポリエステル繊維において、アルカリ処理前のポリエステル繊維
5 に、下記式 (vii) で表される相溶性パラメーター χ が0.1～2.0である化合物が、ポリエステル繊維重量に対して0.5～5.0重量%含有されていることが好ましい。

$$\chi = (V_a / RT) (\delta a - \delta b)^2 \quad (\text{vii})$$

- (V_a はポリエステルのモル容積 (cm^3/mol)、 R は気体定数 ($\text{J}/\text{mol} \cdot$
10 K)、 T は絶対温度 (K)、 δa および δb はそれぞれポリエステルおよび化合物の溶解度パラメーター ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) を表わす。)

- 本発明の第5の目的は、第1の目的に加え、粗野なキシミ感を有し、ふくらみ感、柔軟性、軽量感に優れ、しかも染斑のない、シルキー調布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形
15 断面ポリエステル繊維によって達成される。

- すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、単繊維の横断面形状が、三角形状部分と該三角形状の一つの頂点から延出している突出部とからなる形状であり、下記式 (viii) 及び (ix) を同時に満足し、該三角形状部分内に3～
20 15%の中空部を有しているポリエステル異形断面繊維。

$$0.7 \leq L_1 / L_2 \leq 3.0 \quad (\text{viii})$$

$$3.0 \leq h_2 / h_1 \leq 10.0 \quad (\text{ix})$$

- (L_1 は三角形状部分と突出部との連結点から突出部他端までの距離、 L_2 は三角形状部分と突出部との連結点と、該連結点に対する三角形状部分の対辺との間の距離、 h_1 は突出部の幅、 h_2 は三角形状部分と突出部との連結点に対する三角形状部分の対辺の長さを示す。)
25

上記異形断面ポリエステル繊維には、下記一般式 (V) で表される有機スルホン酸金属塩が、該ポリエステル繊維重量に対して0.5～2.5重量%含有され

ていることが好ましい。



(R^9 は炭素数3～30のアルキル基または炭素数7～40のアリール基もしくはアルキルアリール基、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第2の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の横断面形状の例を示す模式図である。

図2は、本発明の第2の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の横断面形状の1例を示し、各寸法を説明するものである。

図3は、第3の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の横断面形状の一例を示す模式図である。

図4は、本発明の第3の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の紡糸に用いる口金の吐出孔の一例を示す模式図である。

図5は、本発明の第4の目的を達成するアルカリ減量処理前の異形断面ポリエステル繊維の横断面形状の一例を示す模式図である。

図6は、本発明の第4の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の紡糸に用いる口金の吐出孔の一例を示す模式図である。

図7は、本発明の第4の目的を達成する（アルカリ減量処理後の）異形断面ポリエステル繊維の側面図の一例を示すものである。

図8は、本発明の第5の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の横断面形状の1例を示し、各寸法を説明するものである。

図9は、本発明の第5の目的を達成する異形断面ポリエステル繊維の紡糸に用いる口金の吐出孔の一例を示す模式図である。

25

発明を実施するための最良の形態

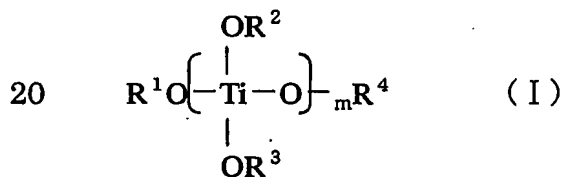
本発明の異形断面ポリエステル繊維は、ポリエステルポリマーを主成分として含有し、異形断面を有するポリエステル繊維であり、このポリエステルポリマー

は、芳香族ジカルボキシレートエステルを以下に述べる特定の触媒の存在下に重縮合して得られたものであることが肝要である。これにより、良好な色調を有し、しかも複雑な吐出孔を有する口金を用いて紡糸されているのもかわらず、毛羽がなく高品質である異形断面ポリエステル繊維とすることができる。また、上記ポリマーからは高度に異形化された異形断面繊維であっても安定して製造することができるため、該繊維によれば異形化によって得られる機能（吸水性、防汚性、非透過性など）や風合い（タッチ、色調変化、光沢など）を十分に発揮することができる。上記の異形断面としては、丸断面以外の断面形状をいい、楕円、扁平、三角、四角、十字、星型、C型、H型、I型、L型、S型、T型、U型、V型、W型、X型、Y型、Z型などの断面をいう。また、本発明においては、複雑な断面形状、断面における各部分の角度、寸法が厳密に要求される異形断面においてその効果がより顕著に現れる。

前記重縮合用触媒は、下記チタン化合物成分（A）とリン化合物成分（C）との混合物（1）及び下記チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との反応生成物（2）から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

重縮合触媒用混合物（1）のチタン化合物（A）は、

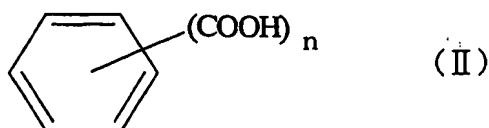
（a）下記一般式（I）：



〔上記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～20個、好ましくは1～6個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 m は1～4、好ましくは2～4、の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なってもよい。〕

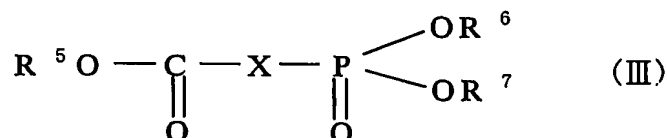
により表されるチタンアルコキシド、及び

（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：



[上記式 (II) 中、 n は、2～4、好ましくは3～4、の整数を表す]
により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

- 5 また、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物 (B) は、
下記一般式 (III) :



- 10 [但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4
個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})-$ (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた1種を表す]
により表される少なくとも1種からなるものである。

- また、重縮合触媒用反応生成物 (2) はチタン化合物成分 (C) とリン化合物
成分 (D) との反応生成物である。

前記チタン化合物成分 (C) は、

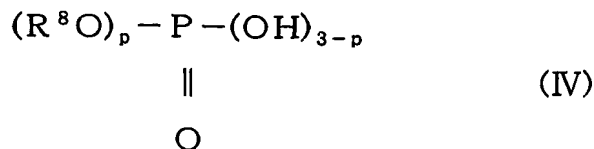
(c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表
される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

- 20 からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

前記リン化合物成分 (D) は、

下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 R^8 は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6

～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、pは1又は2の整数を表す。]
により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

重縮合触媒として、前記チタン化合物成分(A)と前記リン化合物成分(B)との混合物(1)を用いる場合、チタン化合物成分(A)として用いられる一般式(I)により表されるチタンアルコキシド(a)、及びこのチタンアルコキシド(a)と、一般式(II)により表される芳香族カルボン酸又はその無水物との反応生成物(b)は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、従って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中にチタン化合物成分(A)が残留していても、その熔融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分(A)又は(C)に用いられる一般式(I)で表されるチタンアルコキシド(a)としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、チタンアルコキシド(a)又は(c)と反応させる一般式(II)の芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタン化合物成分(A)又は(C)用のチタンアルコキシド(a)又は(c)と、一般式(II)の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド(a)又は(c)を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) の範囲内とすることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) はそのまま用いても良く、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後に用いても良い。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) からなるリン化合物成分 (B) は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分 (A) との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分 (A) の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分 (A) の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式 (III) のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物（１）を使用する場合、この混合物（１）は、前記チタン化合物成分（Ａ）に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（％） M_{Ti} 及びリン化合物成分（Ｂ）に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（％） M_p が、下記関係式（ｉ）及び（ii）：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

10 比 M_p / M_{Ti} は、１以上１５以下であり、２以上１０以下であることが好ましい。比 M_p / M_{Ti} が、１未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが１５を越えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比 M_p / M_{Ti} の範囲は、従来の
15 $Ti-P$ 系触媒のそれに比べて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来の $Ti-P$ 系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

また、和 $(M_p + M_{Ti})$ の値は、１０以上１００以下であり、好ましくは２０以上７０以下である。 $(M_p + M_{Ti})$ 値が、１０未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、溶融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また、 $(M_p + M_{Ti})$ 値
20 が１００を越えると、得られるポリエステルポリマーを溶融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に M_{Ti} の値は２～１５であることが好ましく、３～１０であることがより好ましい。

25 本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物（２）が用いられるとき、リン化合物（Ｄ）に用いられる一般式（IV）のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ- n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホ

スフェートなど；モノアリアルホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ（４－エチルフェニル）ホスフェート、モノピフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリアルホスフェート類、例えば、ジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式（V）においてnが1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリアルホスフェートを用いることが好ましい。

- 10 本発明に用いられるリン化合物成分（D）は、一般式（IV）のリン化合物の2種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%
15 以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物の調整方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁
20 して両成分（C）、（D）の反応生成物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

ここで用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレング
25 リコールをそれぞれ用いることが好ましい。

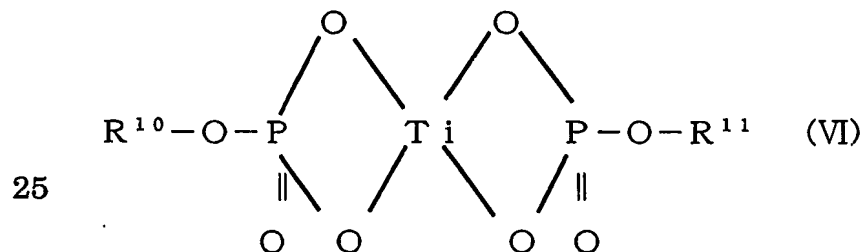
なお、本発明の重縮合用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン

化合物 (D) とグリコールの 3 者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。従って、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

また、成分 (C) と (D) との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は 1 分間～4 時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分 (C) とリン化合物成分 (D) との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0～3.0 の範囲にあることが好ましく、さらに、1.5～2.5 であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分 (D) とチタン化合物成分 (C) とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物 (V) もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物 (2) は、下記一般式 (VI) により表される化合物を含有するものが好ましい。



(ただし、式 (VI) 中の R^{10} および R^{11} は、それぞれ、互いに独立に、前記チタン化合物成分 (C) 用チタンアルコキシドを表す一般式 (I) における、 R^1 、 R

2、 R^3 、 R^4 およびリン化合物成分(D)用リン化合物を表す一般式(IV)の R^8 に由来し、かつ6~12個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた1種を表す。)

式(VI)で表されるチタン化合物とリン化合物(III)又は(IV)との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調(低いb値)を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式(VI)で表される反応生成物は50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

10 上記反応生成物(2)の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出反応生成物(2)とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いことができる。また、析出反応生成物(2)を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物(2)を再結晶剤、
15 例えばアセトン、メチルアルコールおよび/または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMRおよびXMAの金属定量分析で、その構造を確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分(A)とリン化合物(ホスホネート化合物)(B)との混合物(1)及び/又はチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との反応生成物(2)を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。
25 より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として70モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等

を挙げることができる。

もう一方の脂肪族グリコール成分としては、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサ
5 ンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明において、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位がポリ
10 エステル中の全繰返し単位の量を基準として70モル%以上を占めていることをいう。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

15 共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。
また、共重合ジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロ
20 ヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成
25 分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分（A）又は（C）の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの反応触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド（a）、及び上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと上記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物（b）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分（A）の存在下に行うことが好ましい。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式（III）により表されるリン化合物（ホスホネート化合物）を添加し、またはチタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20 MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分（A）の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生

することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160～260℃が好ましい。

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重縮合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

10 重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。このようにして、本発明のポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

上記重縮合工程で得られる本発明で用いられるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、圧力が1kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

20 このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

25 本発明に用いられるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明に用いられるポリエステルポリマーは、L*a*b*カラー表色系（JIS Z 8729）の基づく77～85のL*値と、2～5のb*を有することが好

ましい。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維
5 の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消
10 し剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2 μm の平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有していることが好ましい。

15 なお、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消し剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、
20 該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回収し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.5質量%である。この添加量が1質量%を越え
25 ると、その効果が飽和し、かつそれが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化

防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

- 5 本発明の第2の目的は、第1の目的に加え、ベトツキ感がなく、ソフト感、防透性、低通気性、吸水性、耐摩耗性に優れた布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維は、以下に説明する異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、繊維横断面が扁平形状であり、該扁平形状が長手方向に丸断面形状の3～6個が接合した形状を有している異形断面ポリエステル繊維である。

ここで“接合した”とは、現実にはその熔融紡糸の段階で接合されることを示しているのでは無く、結果として“接合した”形状を有しているという意味である。また、ここで“丸断面形状”とは、真円に限らず楕円形も含まれる。

- 15 上記の繊維横断面の形状を図1により説明する。図1(a)～(f)は該繊維横断面の形状を模式的に示したものであり、(a)は3個、(b)は4個、(c)は5個の丸断面形状が接合した形状を示している。

すなわち、上記の繊維横断面の形状は、長手方向（長軸方向）に丸断面形状が接合した形状であり、長軸を軸として凸部と凸部（山と山）、凹部と凹部（谷と谷）が対称に互いに重なり合う形をしており、上記のように丸断面形状の数は3～6個であることが好ましい。丸断面形状の数が2個の場合には、丸断面繊維の布帛にソフト性が近くなり、防透性、低通気性、吸水性が低下する傾向にある。一方、丸断面形状の数が7個を超えると、繊維が割れ易くなり、耐摩耗性が低下する傾向にある。

- 25 また、上記の異形断面ポリエステル繊維は、無機粒子を0.2～10重量%含有していることが、防透性をより向上でき好ましい。

次に図2を用いて説明する。上記異形断面ポリエステル繊維においては、繊維横断面の長軸の幅Aと該長軸に直行する短軸の最大幅Bの比A/Bで表される偏

平度が、3～6であることが好ましい。3より小さい場合は、ソフト感が低下する傾向にあり、6より大きい場合は、ベトツキ感が生じる傾向にあり、好ましくない。

また、上記異形断面ポリエステル繊維においては、ベトツキ感を無くし、吸水性を向上させる点から、扁平断面の短軸の最大幅Bと最小幅C（丸断面形状の接合部の最小の幅）の比 B/C で表される異形度が、 $1 < B/C < 5$ であることが好ましい。すなわち、本発明の扁平断面繊維の凹部を毛細管現象により、水分が拡散する為、丸断面繊維と比較して優れた吸水性能が得られるが、異形度1の場合は単なる扁平繊維となり、ベトツキ感が生じ、吸水性も無くなる。 B/C が5以上の場合、ベトツキ感は無く、吸水性も付与できるが、丸断面形状の接合部が短くなり過ぎ、扁平断面繊維の強度が低下し、断面が割れ易くなる等、別の欠点が生じて来るため、 B/C は $1 < B/C < 5$ とするのが好ましく、より好ましくは1。 $1 \leq B/C \leq 2$ である。

上記異形断面ポリエステルの単繊維繊維度、及び該単繊維で構成される異形断面ポリエステルの総繊維度は特に規定していないが、衣料用途に用いる場合は、単繊維繊維度は0.3～3.0 d t e x、異形断面ポリエステルの総繊維度は30～200 d t e xとするのが好ましい。

本発明の第3の目的は、第1の目的に加え、吸水・速乾性に優れた異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、繊維横断面が、コア一部とコア一部から外側に突出した3～8個のフィン部からなり、下記式（iii）で定義する突起係数が0.3～0.7である異形断面ポリエステル繊維である。

突起係数 = $(a_1 - b_1) / a_1$ (iii)

〔但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。〕

かかる断面横断面の形状を有するポリエステル繊維は、延伸仮撚加工時に受け

る衝撃に耐え、延伸仮撚加工後も布帛に十分な吸水・速乾性を発現させる性能をもっている。

さらに、上記ポリエステル繊維は、通常の条件下で延伸仮撚を行っても、延伸仮撚加工時の糸切れ（加工断糸）および毛羽の発生が少ない。また得られる延伸
5 仮撚加工糸も、その繊維横断面の扁平度合いが繊維軸方向に適度に分散し、繊維軸方向に一様で無い繊維横断面をなしており、繊維間空隙が大きな繊維集合体を形成するものとなる。このような大きな繊維間空隙は、さらなる吸水・速乾性能および該性能の洗濯耐久性向上の効果をもたらす。さらに、繊維横断面の扁平度
10 合いが繊維軸方向に適度に分散する繊維集合体は、布帛での自然なドライ感をもたらしという性能も合わせ持っている。

上記突起係数が0.3未満のフィン部は、延伸仮撚加工後の繊維横断面に十分な毛細管空隙を形成する機能がなく、吸水・速乾性能を発現することができない。さらにこのような短小フィン部は、布帛に吸水処理剤を施す場合のアンカー効果
15 が小さくなるため、該処理剤の洗濯耐久性を低下させる傾向にある。また、布帛の風合もフラットなペーパーライクなものとなる。一方、突起係数が0.7を越えるフィン部は、延伸仮撚加工時、該フィン部に加工張力が集中しやすいため、繊維断面の部分的破壊が発生して十分な毛細管形成がなされなくなり、吸水性能が低い。

なお、突起係数が0.3～0.7のフィン部であっても、繊維横断面に該フィン
20 部の数が1～2個では、内側に閉じた繊維横断面部分が最大1個しか形成されなくなるので、毛細管現象が発現し難くなり、吸水性能が低下する。また、布帛の風合もフラットなペーパーライクなものとなりやすい。一方、8個を越える場合には、延伸仮撚加工時、フィン部への加工張力集中が発生しやすく、繊維断面の部分的破壊が起こり、十分な毛細管形成がなされなくなり、吸水性能が低下す
25 る。

上記の異形断面ポリエステル繊維においては、該繊維の結晶化度が30%以下、沸水収縮率が15%以上であることが好ましい。これにより、該繊維の結晶領域が増大せず、剛直な繊維構造とならないため、通常の延伸仮撚条件下で延伸仮

燃加工糸の繊維断面扁平度が繊維軸方向に適度に分散しやすくなる。その結果、吸水・速乾性能および該性能の洗濯耐久性がより向上し、また布帛での自然なドライ感も発現する。一方、沸水収縮率を70%以下とすることにより、安定した繊維構造とすることができる。

- 5 上記の異形断面ポリエステル繊維を製造する方法としては、公知の熔融紡糸方法を採用することができる。例えば、ポリエステルを通常の条件で乾燥し、スクリュウエクストルーダー等の熔融押出機で熔融し、例えば、特許第3076372号に開示されているような、コア一部形成用円形吐出孔（図4の3）の周囲に間隔を置いて配置された3～8個、より好ましくは4～6個、の小円状開口部（図4の5）とスリット状開口部（図4の4）とが連結したフィン部形成用吐出孔を配置した紡糸口金（図4）から吐出し、従来公知の方法で冷却、固化後、捲き取る方法が採用できる。前述した結晶化度及び沸水収縮率を有する繊維とするには、巻取り速度を2000～4000m/分とするのが好ましく、より好ましくは2500～3500m/分である。
- 10 このとき、コア一部形成用円形吐出孔の半径（図4の b_2 ）、該円形吐出孔の中心点からフィン部形成用吐出孔の先端部の長さ（図4の a_2 ）等を変えることにより、繊維断面の突起係数が0.3～0.7となるように任意に設定することができる。また、スピンプロックの温度および/または冷却風量を変えることによっても、繊維断面の突起係数をある程度コントロールすることができる。なお、冷却風は、紡糸口金から5～15cm下方が上端となるように設置された長さ50～100cmのクロスフロータイプの紡糸筒から送風するのが望ましい。
- 15 本発明の第4の目的は、第1の目的に加え、特に、嵩高で柔らかい風合いを有する布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。
- 20 すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維であって、繊維横断面が、コア一部と、該コア一部の長さ方向に沿ってコア一部から放射状に突出した複数のフィン部とからなり、且つ下記（a）～（c）式の要件を同時に満足する繊維を、

アルカリ減量処理してフィン部の少くとも一部をコア一部から分離させた異形断面ポリエステル繊維である。

$$1/20 \leq S_B/S_A \leq 1/3 \quad (\text{iv})$$

$$0.6 \leq L_B/D_A \leq 3.0 \quad (\text{v})$$

$$5 \quad W_B/D_A \leq 1/4 \quad (\text{vi})$$

(S_A はコア一部の断面積、 D_A はコア一部の断面が真円のときはその直径また真円でないときはその外接円直径を表わし、また S_B 、 L_B および W_B はそれぞれフィン部の断面積、最大長さおよび最大幅を表わす。)

図5には上記の繊維横断面の一例と、そのときの S_A 、 D_A 、 S_B 、 L_B 、 W_B を示す。

ここで、 $1/20 > S_B/S_A$ または $1/3 < S_B/S_A$ の場合、すなわち、その断面積がコア一部の断面積の $1/20$ より小さいか、または $1/3$ より大きいフィン部が存在する場合は、フィラメントの嵩高性が低下する。

また、 $0.6 > L_B/D_A$ の場合、すなわちその最大長さがコア一部の直径の0.6倍未満のフィン部が存在する場合、フィラメントの嵩高性が低下し、一方、 $3.0 < L_B/D_A$ の場合、すなわち、その最大長さがコア一部の直径の3.0倍を超えるフィン部が存在する場合は、フィン部の折れ曲がりが発生し、粗硬な風合となる。

さらに、 $W_B/D_A > 1/4$ の場合、すなわちその最大幅がコア一部の直径の $1/4$ より大きいフィン部が存在する場合は、アルカリ減量処理によるフィン部の分解が難しくなる。

上記フィン部の最大幅は、小さい程アルカリ減量処理によるフィンの分離が起り易いが、あまり小さくなり過ぎると、フィン部の折れ曲がりが発生するので、 W_B/D_A の最小値は $1/8$ 程度に止めることが好ましい。

フィラメント糸のコア一部とフィン部のディメンジョンについて具体的に説明すると、フィン部のデニールは好ましくは 0.9 d t e x 以下、より好ましくは 0.7 d t e x 以下である。フィン部のデニールが過大であると、分割フィン部による極細タッチは得られず、フィン部面積が大きくなれば、分割によ

るドレープ性も劣る。コア部の繊維は1 d t e x以上5 d t e x以下が好ましい。コアの繊維が5 d t e xを越えると、フィン部とコア部が分割されても十分なソフト感は得られず、織編物の風合が硬くなる傾向にある。また、繊維が1 d t e x未満では、シャープな形状のマルチローバル断面を有している
5 ても、お互いの充填作用が高まり、効果的に大きな空隙を得難くなる傾向にある。

アルカリ減量処理前のポリエステル繊維には、下記式 (vii) で表わされる相溶性パラメーター χ が0.1~2.0である化合物が、該ポリエステル繊維中に、該繊維全重量を基準として0.5~5.0重量%含有されていることが好ましい
10 。これにより、フィン部とコア部との分離が助長され、さらに大きな嵩高性および風合向上効果が得られる。

$$\chi = (V a / R T) (\delta a - \delta b)^2 \quad (\text{vii})$$

上記式において、 $V a$ はポリエステルのモル容積 (cm^3/mol)、 R は気体定数 ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$)、 T は絶対温度 (K)、 δa および δb はそれぞれポリ
15 エステルおよび上記化合物の溶解度パラメーター ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)を表わす。

ここで、 χ が0.1未満の場合は、ポリエステルと上記化合物が相溶化し、アルカリ減量によるフィン部の分離が起こり難くなる。一方、 χ が2.0を超える場合は、ポリエステルと上記化合物が完全に相分離し、ポリマーが増粘するので、紡糸性が低下する傾向にある。

20 また、ポリエステルへの上記化合物の配合量が0.5重量%未満の場合は、嵩高性向上効果が得られにくく、一方、含有量が5.0重量%を超える場合でも、上記化合物が凝集を起こしやすく、同様の効果が得られにくくなる。

上記化合物の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロテトラエチレン
25 、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニルプロピオネート、ポリヘプタフルオロブチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリトリエチレングリコール、ポリメチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリブチ

- ルアクリレート、ポリイソブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリエトキシエチルメタクリレート、ポリホルムアルデヒド、ポリエチレンサルファイド、ポリスチレンサルファイドなどのポリマーおよびシリコン、またはこれらの変性物などが
- 5 挙げられる。上記化合物は2種以上併用してもよい。

上記化合物の平均分子量は、あまり小さ過ぎると、ルーダーや紡糸パック中に滞留した時、熱分解を起こし、一方、あまり大き過ぎると、ポリエステルとの溶融混和性が低下するので、3000～25000であることが好ましい。

- さらに、上記化合物をポリエステルへ添加混合するに際しては、従来公知の方法、例えば、ポリエステルと上記化合物を溶融混練した後ペレット化する方法、
- 10 溶融紡糸工程で溶融ポリエステル中に上記化合物をインジェクションブレンドする方法、スタティックミキサーによりブレンドする方法などが任意に採用できる。

- アルカリ減量処理前のポリエステル繊維はたとえば以下の方法により得ること
- 15 ができる。

すなわち、コア一部形成用吐出孔を通して溶融吐出されたポリエステルに、該吐出孔の周囲に間隔をおいて放射状に配置された複数のフィン部形成用スリット状吐出孔を通して溶融吐出された上記と同一のポリエステルを溶融状態で接合し、これを冷却固化する。

- 20 具体的には、前述したポリエステルを、例えば図6Aに示すような、コア一部形成用円形吐出孔5および該円形吐出孔5の周囲に間隔をおいて放射状に配置された複数（図6Aでは4個）のフィン部形成用スリット状吐出孔6を有する口金を介して溶融吐出させ、吐出孔5からの吐出物と吐出孔6からの吐出物を溶融状態で接合した後冷却固化する。

- 25 紡出されたフィラメントには、必要に応じて延伸や熱処理などを施してもよい。

ここで、フィン部の数が1個あるいは7個以上の場合は、アルカリ減量処理により形成されるフィラメント内の空隙が小さくなり、十分な嵩高性を付与するこ

とが困難になる。1個のコア一部形成用吐出孔の周囲に配設されるフィン部形成用スリット状吐出孔の好ましい個数は3～6個、さらに好ましくは4個である。

- また、各フィン部の断面積、最大長さおよび最大幅は必ずしも同じである必要はなく、それぞれ異なってもよい。さらに、各フィン部はコア一部を中心として等方的に放射状に突き出していることが好ましいが、これに限定されるものではない。

- 本発明においては、コア一部形成用円形吐出孔5およびフィン部形成用スリット状吐出孔6のディメンジョンには特に制限はないが、コア一部の断面積および直径、各フィン部の断面積、最大長さおよび最大幅を前述した3つの式(a)、(b)、(c)で規定される範囲とするためには、コア一部形成用円形吐出孔5の直径を D'_A （吐出孔5の断面形状が真円形でない場合、 D'_A は吐出孔5の外接円の直径とする。）、フィン部形成用スリット状吐出孔6の最大長さおよび最大幅をそれぞれ L'_B および W'_B 、吐出面における吐出孔5と6との最短間隔を L'_{AB} とする時、 D'_A 、 L'_B 、 W'_B および L'_{AB} が下記要件(viii)～(x)を同時に満足することが好ましい。

$$1 \leq L'_B / D'_A \leq 4 \quad (\text{viii})$$

$$1/7 \leq W'_B / D'_A \leq 1/2 \quad (\text{ix})$$

$$0.01 \text{ mm} \leq L'_{AB} \leq 0.2 \text{ mm} \quad (\text{x})$$

- D'_A 、 L'_B 、 W'_B および L'_{AB} が上記範囲から外れる場合には、紡糸調子が悪化したり、口金の摩耗が早くなる場合がある。

また、フィン部形成用スリット状吐出孔は必ずしも一様な矩形である必要はなく、図6Bに示すように、その一部に円弧状のふくらみ部分を有していたり、その幅が連続的に変化していても構わない。

- 一方、ポリエステルを上記2種の吐出孔5、6（または6'）に代えて単一の吐出孔から吐出させることによって、上記のコア一部とフィン部を有するフィラメントを得た場合は、コア一部とフィン部とが一体化しており、且つコア一部とフィン部の配向がほぼ等しくなり、後述の、アルカリ減量処理によるフィン部の分離が困難となる傾向にある。

以上に説明した紡糸に際しては、コア一部形成用吐出孔から吐出されるポリマーよりもフィン部形成用スリット状吐出孔から吐出されるポリマーに、より大きなドラフトが掛かるのでフィン部の配向がコア一部の配向よりも高くなる。従って、上記フィラメントにおいては、特にコア一部とフィン部の接合面における分子の絡み合いが少なく、接合面の界面結合力が低いので、アルカリ減量処理を行うことにより、フィン部がコア一部から優勢的に分離し、しかもコア一部とフィン部の配向差に起因する収縮差が発現して、所望の嵩高性とソフトな風合をもつフィラメントを得ることができる。

本発明においては、得られたフィラメントをアルカリ減量処理して、フィン部の少なくとも一部をコア一部から分離するが、この分離方法は、フィン部やコア一部の切断による自由突出繊維端（毛羽）の形成を可及的に抑えるために有効である。従来技術にみられるように、高圧の圧空流を利用した流体ノズル処理など、多大のエネルギー移動が起こるような物理的手段を採用して、フィラメントを分割すると、自由突出繊維端が多量に形成されるうえ、フィン部がフィブリル状に開裂されるので、織編物とした時に紡績糸様の外観を呈し、織編物の均整性が損なわれる。

上記アルカリ減量処理は、フィラメント、ヤーンまたは織編物のいずれの状態でも実施してもよい。しかしながら、織編物の状態で実施することが望ましい。アルカリ処理条件としては、通常のポリエステル繊維のアルカリ処理条件がそのまま採用できる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの水溶液を用い、濃度は1.0～100 g/リットル、温度は40～180℃、処理時間は2分～2時間の範囲で適宜設定すればよい。

アルカリ減量処理によるフィン部の分離率Sは30%以上であり、且つマルチフィラメント系表層部に位置するフィラメントのフィン部の分離率Sがマルチフィラメント系中心部に位置するフィラメントのフィン部の分離率Sよりも大きいことが好ましい。ここで、フィン部の分離率Sは下記式により定義される値である。

$$S(\%) = (\text{分離しているフィン部の数} / \text{フィン部の全数}) \times 100$$

5 なお、マルチフィラメント糸の表層部に位置するフィラメントとは上記マルチローバルフィラメント全数のうち、マルチフィラメント糸の断面においてマルチフィラメント糸の仮想外接円からの距離が近いものから30%の範囲のものをいう。また、マルチフィラメント糸の中心部に位置するフィラメントとは、上記と同様に、仮想外接円の中心からの距離が近いものから30%の範囲のものをいう。

10 このようなアルカリ減量より、図7に示すようにフィン部がコア一部から分離している単繊維が得られる。図7は、上記異形断面ポリエステル繊維の一例を側面から見た部分拡大図であり、4は単繊維、1はコア一部、2、3はコア一部から放射状に突出したフィン部の大部分がコア一部から分離されている状態を表わす。

15 図7に例示する異形断面ポリエステル繊維4において、コア一部1の長さ方向に沿ってコア一部1に接合されて、コア一部1から放射状に突出していたフィン部2、3は、アルカリ減量処理によりコア一部1から分離され、独立フィラメントのようになっている。

20 上記フィン部は、図7のフィン部2のように、単繊維の長さ全体に亘って連続してコア一部1から分離されて、該フィン部が独立したフィラメントのように挙動できることが好ましい。しかしながら、必ずしも全てのフィン部がフィラメントの全長に亘って分離している必要はなく、フィン部3のように、コア一部と結合した部分が存在していても構わない。

フィン部がコア一部1から分離されると、例えば、織編物においては、隣り合うコア間に十分な空隙が付与されるので織編物の嵩高性が良好となる（図5に例示するフィラメントは1個のコア一部に対し4個のフィン部を有するが、図7では1個のコア一部1に対し2個のフィン部2、3のみが例示されている）。

25 上記異形断面ポリエステル繊維は、該繊維同士、または他の繊維と混織・交絡して混織系とした後、織編物となし、しかる後アルカリ減量処理することが好ましい。繊維を混織・交絡して混織系とするには、引揃え、合撚、空気交絡など従来公知の方法が任意に採用できる。

本発明の第5の目的は、第1の目的の目的に加え、粗野なキシミ感を有し、ふくらみ感、柔軟性、軽量感に優れ、しかも染斑のない、シルキー調布帛が得られる異形断面ポリエステル繊維を提供することにある。そして、かかる目的は、次の異形断面ポリエステル繊維によって達成される。

- 5 すなわち、前述した特定の触媒の存在下で重縮合して得られたポリエステルポリマーを主成分として含有するポリエステル繊維において、繊維横断面の形状が、三角形部分と該三角形の一つの頂点から延出している突出部とからなり、下記式 (viii) 及び (ix) を同時に満足し、かつ、該三角形部分内に 3 ~ 15 % の中空部を有している異形断面ポリエステル繊維である。

10 $0.7 \leq L_1 / L_2 \leq 3.0$ (viii)

$3.0 \leq h_2 / h_1 \leq 10.0$ (ix)

(L_1 は三角形部分と突出部との連結点から突出部他端までの距離、 L_2 は三角形部分と突出部との連結点と、該連結点に対する三角形部分の対辺との間の距離、 h_1 は突出部の幅、 h_2 は三角形部分と突出部との連結点に対する三
15 角形状部分の対辺の長さを示す。)

- ここで突出部の延出している位置が三角形の頂点と異なり、例えば三角形の辺の中央から延出している場合には紡糸性が低下する傾向にあり、また、突出部が複数の頂点から延出している場合には紡糸性が低下するだけでなく、得られる布帛の風合いも野蛮調でなくなるので好ましくない。また、突出部の形状が偏
20 平状態でない場合、例えば丸断面のような形状では得られる布帛のキシミ感が低下するので好ましくない。なお、ここでいう偏平状とは、厚さが全体に亘って均一である必要はなく、一部が他の部分よりも厚くなってもよい。要するに、後述する突出部の長さ (L_1) と幅 (h_1) の比 (L_1 / h_1) が 2 以上、特に 5 以上であればよい。この比が 2 未満の場合には偏平状とはいえず、得られる布帛
25 のキシミ感および柔軟性が欠けることとなるので好ましくない。

突出部の三角形部分からの延出方向は、該頂角を挟む三角形の 2 辺を延長した線で挟まれる角内に有ることが好ましく、特に頂角の二等分線方向が最も好ましい。

次に、図面を参照しながら本発明をさらに詳細に説明する。図8は、上記異形断面ポリエステル繊維の横断面形状を説明するための模式図である。図8において、三角形形状部分(A)の外周と偏平状突出部点の外周とが交わる2点間の中点Oを三角形形状部分と偏平状突出部との連結点とする(図では便宜上小さい白丸で示した)。この連結点から突出部の他端までの距離を突出部の長さ L_1 とし、また該連結点から三角形形状部分(A)の対辺までの距離を L_2 とする。なお、該対辺が外側に膨らんでいたり内側に凹んでいる場合には、連結点以外の三角形形状の2頂点を結ぶ直線に平行で該対辺に接する直線までの距離を L_2 とする。

さらに、突出部(B)の延出方向に垂直な方向における偏平状突出部の最大幅を突出部(B)の幅 h_1 とし、前記対辺に垂直な直線で該三角形形状部分(A)に接する2直線の間隔を対辺の長さ h_2 とする。

前記式(viii)は、三角形形状部分(A)の大きさと偏平状突出部(B)の長さとの関係を規定するもので、得られる布帛のキシミ感、柔軟性およびふくらみ感を総合的に達成するために重要であって、特に L_1/L_2 が1.5~2.5の範囲内にあることが好ましい。この値が0.7未満の場合には得られる布帛のキシミ感および柔軟性を総合的に達成することが困難になり、一方、3.0を超える場合には安定に製糸することが難しくなると同時に得られる布帛のふくらみ感も欠けることとなるので好ましくない。

また前記式(ix)は、三角形形状部分(A)の大きさと偏平状突出部(B)の幅との関係を規定するもので、得られる布帛のふくらみ感を達成するために重要であり、特に h_2/h_1 が4.0~7.0の範囲内にあることが好ましい。この値が3.0未満の場合には得られる布帛のふくらみ感が不十分となり、一方、10.0を超える場合には紡糸時の吐出安定性が低下し、安定に製糸することが困難になるので好ましくない。

布帛に軽量感、ふくらみ感等を付与するために三角形形状部分(A)には中空率3%以上の中空部が存在していることが必要である。しかし、中空率があまりに大きくなりすぎると安定製糸性が低下するので、該三角形形状部分(A)に対する中空率は15%以下とする。該中空率は、好ましくは3~10%の範囲とするの

が適当である。

本発明においては、上記ポリエステル中に、下記一般式 (V) で表される有機スルホン酸金属塩がポリエステル重量に対して 0.5 ~ 2.5 重量% 含有されていることが、アルカリ減量処理して、異形断面繊維の表面に繊維軸方向に配列した微細孔を形成することができ、ドライ感及びキシミ感が向上して極めて柞蚕絹に類似した布帛が得られるので好ましい。

【化 9】



(R[°]は炭素数 3 ~ 30 のアルキル基または炭素数 7 ~ 40 のアリール基もしくはアルキルアリール基、M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)

上記式において、R[°]がアルキル基またはアルキルアリール基であるときは、該アルキルは直鎖状でも分岐した側鎖を有していてもよい。特にポリエステルとの相溶性の点から R がアルキル基であるアルキルスルホン酸金属塩が好ましい。M はナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、またはカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属であり、なかでもナトリウム、カリウムが好ましい。このような有機スルホン酸金属塩としては、具体的には、ステアシルスルホン酸ナトリウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

上記の異形断面ポリエステル繊維は、例えば、以下の方法によって製造することができる。

図 9 は、上記異形断面ポリエステル繊維を製造するに用いられる紡糸口金の吐出孔形状の一例を示す模式図である。

すなわち、上記のような吐出孔形状を有する紡糸口金から、ポリエステルを 280 ~ 300℃ で熔融吐出し、冷却固化した紡出糸条に油剤を付与し、必要に応じてインターレース付与装置でインターレースを付与した後、室温に設定した一對の引取ローラーを介して未延伸糸を一旦ワインダーに捲き取る。次いで、得られた未延伸糸を、延伸速度 600 ~ 1400 m/分で、80 ~ 110℃ に加熱した予熱ローラーおよび 170 ~ 240℃ に設定した非接触式ヒーターを経て、1

5～3.0倍の延伸倍率で延伸し、さらに必要に応じてインターレースを付与することにより得られる。

5 溶解紡糸温度は、275～300℃の範囲が、紡糸安定性の観点より、好ましい。紡糸引き取り速度および延伸倍率は、ポリエステル複合繊維の強度が2.0～5.0 cN/dtexの範囲、伸度が30～50%の範囲となるように適宜設定する。

なお、上記の異形断面ポリエステル繊維は、単繊維繊度が1.5～5.0 dtex、糸条の総繊度が50～170 dtexであることが好ましく、また沸水収縮率は5.0～12.0%の範囲が適当である。

10 上記異形断面ポリエステル繊維を用いて布帛を製造するには、必要に応じて適度な撚りを施し、所望の組織に織編すればよい。得られた布帛は、必要に応じてアルカリ減量処理を施すことにより、従来の織編物では発現できなかった、優れたキシミ感とふくらみ、柔軟性、軽量感を備えたものが得られる。

15 なお、上記目的においては、軽量・キシミ感を意図しているので、複雑な組織に織成・編成するのは好ましくなく、平織もしくはその変化組織、簡単な綾織もしくはその変化組織、サテン織等に織編成するのが好ましい。また、布帛中に占める本発明の異形断面繊維の割合は、必ずしも100%である必要はないが、優れたキシミ感とふくらみ、柔軟性、軽量感を得るためにはその割合が多いほど好ましい。

20

実施例

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。実施例における各項目は次の方法で測定した。

25 (1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

(2) ソフト性

触感による官能評価を行い、3：柔らかく極めて良好、2：良好、1：粗硬感

あり不良と判断した。

(3) 防透性

L 値を測定し、 $\Delta L = \text{白板を使用した際のL 値} - \text{黒板を使用した際のL 値}$ を算出し、数値の低いもの程、防透性に優れていると判断した。

5 (4) 通気性

J I S L - 1 0 9 6 - 7 9 - 6 . 2 7 通気性A法に準拠し、フラジール型通気量測定器を用いて測定した。

(5) 吸水性

J I S 1 0 9 6 「バイレック法」により測定した。

10 (6) 耐磨耗性

マーチンデール磨耗試験機で3 0 0 0回摩擦しても布帛の磨耗が見られないものを良好と判断し、磨耗の認められるものを不良と判断した。

(7) チタン元素含有量、リン元素含有量

15 粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置3 2 7 0 Eを用いてチタン元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

(8) ($L^* - b^*$) 値

20 ポリエステル繊維を1 2ゲージ丸編機で3 0 c m長の筒編みとし、マクベス社製カラー測定装置 (Macbeth COLOR-EYE) を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を ($L^* - b^*$) 値とした。

(9) 毛羽数 (個/ 10^6 m)

25 パッケージ巻き (あるいはパーン巻き) としたポリエステル繊維2 5 0 個を毛羽検出装置付きの整経機に掛けて4 0 0 m/分の速度で、4 2時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長 10^6 mあたりに換算し、毛羽数とした。

実施例 1

チタン化合物の調製：

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた2 Lの三口フラスコを準備し、その

中にエチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を入れて混合攪拌した中に、チタンテトラブトキシド 71 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を得た。以下、この溶液を「TB 溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は 1.02% であった。

5 リン化合物の調製：

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 656 g を入れて攪拌しながら 100℃ まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを 34.5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1 溶液」と略記する。

10 触媒の調製：

引き続き、100℃ に加熱コントロールした上記の P1 溶液（約 690 g）の攪拌状態の中に、先に準備した TB 溶液 310 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃ の温度で 1 時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時の TB 溶液と P1 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 2.0 に調整されたものとなっていた。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0 触媒」と略記する。

20 得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物を XMA 分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン 12.0%、リン 16.4% であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2.1 であった。さらに、固体 NMR 分析を行ったところ、次のような結果を得た。

25 . C-13 CP/MAS（周波数 75.5 Hz）測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト 14 ppm、20 ppm、36 ppm ピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS（周波数 121.5 Hz）測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシ

フトピーク-22 ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気
5 気で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去しながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5~7であった。

10 このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

15 重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。この際、反応の途中で、ポリエステル全重量を基準として、2.5重量%となるように、艶消し剤として二酸化チタンを添加した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得
20 られたポリエチレンテレフタレート（PET）の固有粘度は0.62であった。

このポリエチレンテレフタレート（PET）ペレットを、図1に示す単糸断面形状となる吐出孔を36個有した紡糸口金から、紡糸温度290℃で紡出し、油剤を付与し、紡糸速度3000m/分で引き取った後、一旦巻き取ることなく、予熱温度85℃、熱セット温度120℃、延伸倍率1.67の条件で延伸し、5000m/
25 分の速度で巻き取り、単繊度2.4dtex、総繊度86dtexの本発明の扁平断面繊維からなるマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントを110本/2.54cmの織密度、経緯無撚で製織し、平織物とした後、定法に従い、染色加工をし、得られた布帛について、上記の各方法で評価を行った。結

果を表 1 に示す。

実施例 2 ～ 3、比較例 1

実施例 1 において、紡糸口金を交換し、吐出孔を図 1 の (b) ～ (f) および丸断面の単糸断面形状が得られるものに変更した以外は同様の操作を行った。結

5 果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1.3 % 濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を 4.83 部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 25 % エチレングリコール溶液 0.121 部を投入した

10 こと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 1 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した TB 溶液のみを使用し、その投入量を 1.03 部としたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示した。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
断面形状	(a)	(b)	(c)	丸断面	(b)	(b)
偏平度	3	3.7	4.5	—	3.7	3.7
異形度	2	2	2	—	2	2
ソフト性	2	3	3	1	2	2
ベトツキ感	無し	無し	無し	無し	無し	無し
防透性(△L)	13.5	12.0	11.0	15.0	12.0	11.0
通気性	2.0	1.2	1.1	6.8	1.2	1.5
吸水性	50	55	50	20	55	50
耐磨耗性	良好	良好	良好	良好	良好	不良
L*-b*	76	77	73	70	59	50
毛羽(ヶ/10 ⁶ m)	0.04	0.05	0.05	0.05	2.70	0.80

実施例4

- 5 テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート(TBT)0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセート(TEPA)0.035部を添加し、エステル交換反応を終了させた。
- 10 その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートを得た。この際、反応の途中で、ポリエステル全重量を基準として、2.5重量%となるように、艶消し剤として二酸化チタンを添加した。また、このポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.62、ジエチレングリコール量は1.5%であった。さらに得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いペレット化した。

このポリエチレンテレフタレートペレットを、図1に示す単糸断面形状となる吐出孔を36個有した紡糸口金から、紡糸温度290℃で紡出し、油剤を付与し、紡糸速度3000m/分で引き取った後、一旦巻き取ることなく、予熱温度85℃、熱セット温度120℃、延伸倍率1.67の条件で延伸し、5000m/

分の速度で巻き取り、単繊度 2.4 d t e x、総繊度 86 d t e x の本発明の偏平断面繊維からなるマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントを 110 本/2.54 cm の織密度、経緯無撚で製織し、平織物とした後、定法に従い、染色加工をし、得られた布帛について、上記の各方法で評価を行った。結果を表 2 に示す。

実施例 5～6、比較例 4

実施例 4 において、紡糸口金を交換し、吐出孔を図 1 の (b)、(c) および丸断面の単糸断面形状が得られるものに変更した以外は同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

10 比較例 5

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物 0.064 重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MP a の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、56 重量%濃度のリン酸水溶液 0.044 重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して 290℃ まで昇温し、26.67 P a 以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエチレンテレフタレートを得た。この反応の際、実施例 4 と同様に二酸化チタンを添加した。さらに得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いペレット化した。

実施例 4 において、上記ポリエチレンテレフタレートのペレットを用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5
Ti 化合物	種類	TBT	TBT	TBT	TBT	—
	含有量(mmol%)	5	5	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	TEPA	TEPA	—
	含有量(mmol%)	30	30	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	—	—	Sb ₂ O ₃
	含有量(mmol%)	—	—	—	—	31
P/Ti		6	6	6	6	—
P+Ti		35	35	35	35	—
断面形状		(a)	(b)	(c)	丸断面	(b)
偏平度		3	3.7	4.5	—	3.7
異形度		2	2	2	—	2
ソフト性		2	3	3	1	2
ベトツキ感		無し	無し	無し	無し	無し
防透性(△L)		13.0	12.3	11.2	16.5	12.0
通気性		2.1	1.4	1.2	7.0	1.2
吸水性		52	57	52	16	55
耐磨耗性		良好	良好	良好	良好	良好
L*-b*		78	78	74	71	58
毛羽(ヶ/10 ⁶ m)		0.03	0.04	0.02	0.04	3.10

さらに実施例 7～12、比較例 6～7 により、本発明を説明する。なお、これ
5 らの実施例、比較例における各項目は次の方法で測定した。

(1) 結晶化度

広角 X 線回折法による。理学電気社製 X 線発生装置 (ローターフレックス RU
—200) を用い、ニッケルフィルターで単色化した Cu-K α 線で散乱強度を
測定し、次式で結晶化度を計算する。

10 結晶化度 = 結晶部の散乱強度 / 全散乱強度 × 100 (%)

(2) 沸水収縮率

枠周 1.125m の検尺機で捲数 20 回のカセを作り、0.022cN/dtex の過重を掛けて、スケール板に吊るして初期のカセ長 L_0 を測定する。その後

、この力セを65℃の温水浴中で30分間処理後、放冷し再びスケール板に吊るし収縮後の長さLを測定し次式で沸水収縮率を計算する。

$$\text{沸水収縮率} = (L_0 - L) / L_0 \times 100 (\%)$$

- (3) 突起係数 ポリエステルマルチ繊維の断面顕微鏡写真を撮影し、単繊維
- 5 断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ (a_1) および繊維断面内面壁の内接円の半径 (b_1) を測定し、下記式で突起係数を計算した。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1$$

(4) チタン元素含有量、リン元素含有量

- 粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦
- 10 面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置 3270Eを用いてチタン元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

(5) 口金異物高さ

- 各実施例に示す方法、条件で溶融紡糸を行った後、紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡
- 15 にて吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔について口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

(6) 紡糸断糸率 (%)

人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、紡糸機運転中に発生した紡糸断糸回数を記録し下記式で紡糸断糸率 (%) を計算した。

- 20 $\text{紡糸断糸率} (\%) = [\text{断糸回数} / (\text{稼動ワインダー数} \times \text{ドップ数})] \times 100$

ここで、ドップ数とは未延伸糸パッケージを既定量 (10 kg) まで巻き取った回数をいう。

(7) 加工断糸率

- スグラッグ社製SDS-8型延伸仮撚加工機で、10 kg巻ポリエステルマルチ繊維パッケージを延伸仮撚加工し、5 kg巻ポリエステル仮撚加工糸パッケージを2個作成する方法で運転した時、断糸回数を記録し、下記式で加工断糸率を計算した。
- 25

$$\text{加工断糸率} = \text{断糸回数} / (\text{稼動錘数} \times 2) \times 100$$

(8) 加工毛羽

東レ(株)製DT-104型毛羽カウンター装置を用いて、仮撚加工糸を500m/分の速度で20分間連続測定して発生毛羽数をカウントした。

(9) 織物風合

- 5 延伸仮撚加工糸に600回/mの撚りを施し、たて糸・よこ糸使い綾織の布帛とした。次いで、100℃で精錬・リラックス処理、180℃・45秒でプレセット乾熱処理、15%のアルカリ減量処理、130℃・30分で染色を行い、自然乾燥した後、170℃・45秒でファイナルセットを行い、織物を作成した。この織物を検査員が触感判定し下記基準で格付けした。
- 10 レベル1：自然でドライな感触がある。
レベル2：ドライ感がやや少なく感じられる。
レベル3：フラットでペーパーライクな感触がある。

(10) 吸水速乾性(ウィッキング値)

- 吸水・速乾性能の指標として、JIS L1907繊維製品の吸水試験法、5
- 15 . 1. 1項吸水速度(滴下法)に準じて、落下水滴が、ポリエステル仮撚加工糸からなる試験布表面から表面反射をしなくなるまでの秒数(ウィッキング値)を採用した。なお、 L_{10} は、JIS L0844-A-2法により10回洗濯を行った後のウィッキング値(秒)を表す

(11) ($L^* - b^*$) 値

- 20 ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計CR-200を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を($L^* - b^*$)値とした。

実施例7～9

- チタン化合物、リン化合物、触媒の夫々の調整、及び、オリゴマーの生成は、
- 25 実施例1と同様にして行った。

得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段

階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出
5 部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3 mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.630であった。

また予め、図4に示す吐出孔形状と同じタイプの吐出孔をベースとして、スリット幅が0.10 mmおよび該円形吐出孔中心点から先端部までの長さ（図4の
10 a_2 ）が0.88 mmのフィン部形成用吐出孔をおのおの表1に示す個数有し、コア一部形成用円形吐出孔の半径（図4の b_2 ）が0.15 mmの吐出孔群を24群穿設した紡糸口金を準備し、スピンプックに組み込み、スピンプロックに装填した。ここで前述のポリエチレンテレフタレートのペレットを、150℃で5時間乾燥した後、スクリュウ式押出機を装備した熔融紡糸設備にて熔融し、295
15 ℃のスピンプロックに導入し、該紡糸口金より吐出量40 g/分で吐出した。引き続き、紡糸口金吐出面から下方10 cmの位置が上端となるように設置された長さ60 cmのクロスフロータイプの紡糸筒から25℃の冷却風を、5 Nm³/分の割合で、ポリマー流に吹き付つけて、冷却・固化し、紡糸油剤を付与し、3000 m/分の速度で捲き取り、各々表3に示す結晶化度、沸水収縮率、フィン部
20 個数および突起係数を有するポリエチレンテレフタレート繊維を得た。上記熔融紡糸操作は7日間連続して行った。

この得られたポリエチレンテレフタレート繊維をスクラッグ社製のSDS-8型延伸仮撚機（3軸フリクションディスク仮撚ユニット、216 錘）に掛けて、延伸倍率1.65、ヒーター温度175℃、撚数3300回/m、延伸仮撚速度
25 600 m/分で延伸仮撚加工を実施し、織度84 d t e xのポリエチレンテレフタレート延伸仮撚加工糸を得た。実施例1～3、比較例1におけるウィッキング値（ L_0 および L_{10} ）、織物風合い、加工断糸率および加工毛羽の結果もまとめて表3に示す。

比較例 6

実施例 8 において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1.3 % 濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を 4.83 部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 25 % エチレングリコール溶液 0.121 部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6
重合触媒	チンテトラブトキシドとモノラリスホスフェートとの反応生成物	チンテトラブトキシドとモノラリスホスフェートとの反応生成物	チンテトラブトキシドとモノラリスホスフェートとの反応生成物	Sb_2O_3
重合触媒中のチン化合物とリン化合物の配合割合 ^{*1}	2.0	2.0	2.0	—
フィン部個数	3	4	6	4
突起係数	0.51	0.48	0.48	0.48
結晶化度 (%)	21	22	22	20
沸水収縮率 (%)	59	56	55	57
ウィッキング値 L ₀ (秒) L ₁₀ (秒)	0 10	0 3	0 7	0 11
紡糸 7 日後口金異物高さ (μm)	3.0	2.5	3.7	89
7 日間の紡糸断糸率 (%)	0.3	0.5	1.0	5.4
毛羽個数 (10 ⁴ m)	2	3	1	31
延伸仮撚加工断糸率 (%)	3.2	3.4	4.2	25.4
(L [*] - b [*]) 値	88	97	95	92
織物風合い格付け	レベル 1	レベル 1	レベル 1	レベル 1

*1 : チタン原子を基準として、リン原子のモル比率を示す

実施例 10 ~ 11

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、テトラ-n-ブチルチタネート (TBT) 0.009 部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温

しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート（TEPA）0.035部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.630、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエチレンテレフタレートを得た。さらに得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いペレット化した。

また予め、図4に示す吐出孔形状と同じタイプの吐出孔をベースとして、スリット幅が0.10mmおよび該円形吐出孔中心点から先端部までの長さ（図4の a_2 ）が0.88mmのフィン部形成用吐出孔をおのおの表1に示す個数有し、コア一部形成用円形吐出孔の半径（図4の b_2 ）が0.15mmの吐出孔群を24群穿設した紡糸口金を準備し、スピンプックに組み込み、スピンプックに装填した。ここで前述のポリエチレンテレフタレートのペレットを、150℃で5時間乾燥した後、スクリュウ式押出機を装備した熔融紡糸設備にて熔融し、295℃のスピンプックに導入し、該紡糸口金より吐出量40g/分で吐出した。引き続き、紡糸口金吐出面から下方10cmの位置が上端となるように設置された長さ60cmのクロスフロータイプの紡糸筒から25℃の冷却風を、5Nm³/分の割合で、ポリマー流に吹き付つけて、冷却・固化し、紡糸油剤を付与し、3000m/分の速度で捲き取り、各々表4に示す結晶化度、沸水収縮率、フィン部個数および突起係数を有するポリエチレンテレフタレート繊維を得た。上記熔融紡糸操作は7日間連続して行った。

この得られたポリエチレンテレフタレート繊維をスクラッグ社製のSDS-8型延伸仮撚機（3軸フリクションディスク仮撚ユニット、216錘）に掛けて、延伸倍率1.65、ヒーター温度175℃、撚数3300回/m、延伸仮撚速度600m/分で延伸仮撚加工を実施し、織度84d texのポリエチレンテレフタレート延伸仮撚加工糸を得た。実施例1～3、比較例1におけるウィッキング値（ L_0 および L_{10} ）、織物風合い、加工断糸率および加工毛羽の結果をまとめて表4に示す。

比較例7

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.630のポリエチレンテレフタレートを得た。さらに得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いペレット化した。

- 10 実施例2において、上記のポリエチレンテレフタレートのペレットを用いたこと以外は同様の操作を行った。結果を表4に示す。

表 4

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例 7
Ti 化合物	種類	TBT	TBT	TBT	—
	含有量(mmol%)	5	5	5	—
P 化合物	種類	TEPA	TEPA	TEPA	—
	含有量(mmol%)	30	30	30	—
Sb 化合物	種類	—	—	—	Sb ₂ O ₃
	含有量(mmol%)	—	—	—	31
P/Ti		6	6	6	—
P+Ti (mmol%)		35	35	35	—
フィン部個数		3	4	6	4
突起係数		0.51	0.48	0.48	0.48
結晶化度 (%)		24	25	25	20
沸水収縮率 (%)		53	52	52	57
ウィッキング値					
L ₀ (秒)		0	0	0	0
L ₁₀ (秒)		8	4	6	11
紡糸7日後口金異物高さ (μ m)		5.4	3.6	8.1	89
7日間の紡糸断糸率 (%)		1.4	0.3	2.5	5.4
毛羽個数(10 ⁴ m)		1	1	0	31
延伸仮撚加工断糸率(%)		3.5	3.9	4.0	25.4
(L [*] -b [*]) 値		90	96	91	88
織物風合い格付け		レベル1	レベル1	レベル1	レベル1

さらに実施例 13～34、比較例 8～11 により、本発明を説明する。なお、これらの実施例、比較例における各項目は次の方法で測定した。

(1) フィラメントの断面形状

- アルカリ減量前のフィラメントの断面を 3000 倍で撮影した写真観察より、
5 コア部の断面積 (S_A) および直径 (D_A)、フィン部の断面積 (S_B)、最大長さおよび最大幅 (W_B) を求めた。

(2) 紡糸調子

連続 8 時間の熔融紡糸を行い、全く断糸のない場合を A、単糸切れ (毛羽) が発生した場合を B、断糸が発生した場合を C とした。

10 (3) フィン部の分離率 S

アルカリ減量処理後のフィラメントを 1000 倍で撮影した写真観察より、分離しているフィン部の数を求め、下記式によりマルチフィラメント表層部および中心部のフィン部の分離率 S (%) を算出した。

$$S (\%) = (\text{分離しているフィン部の数} / \text{フィン部の全数}) \times 100$$

15 (4) 織編物の風合

織編物の嵩高性、ソフト感およびドレープ性を総合的に A (極めて良好) ～ E (不良) の 5 段階で官能判定した。

(5) 相溶性パラメーター χ

- 各種溶媒への溶解度から、ポリエステルおよび該ポリエステルとミクロに相分離する化合物の溶解度パラメーター δa 、 δb を求め、次式により算出した。
20

$$\chi = (V_a / RT) (\delta a - \delta b)^2$$

上記式において、 V_a はポリエステルのモル容積 (cm^3 / mol)、 R は気体定数 ($\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$)、 T は絶対温度 (K)、 δa および δb はそれぞれポリエステルおよび化合物の溶解度パラメーター ($\text{J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$) を表わす。

25 (6) 口金異物高さ

各実施例に示す方法、条件で熔融紡糸を行った後、紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡にて吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔につ

いて口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

実施例 13～21

エチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を混合攪拌した中に、チタンテトラ
ブトキシド 71 g を添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を
5 得た。次にエチレングリコール 656 g を 100℃ に過熱攪拌中にモノラウリル
ホスフェートを 34.5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た

引き続き、両溶液を 100℃ に攪拌混合し全量を添加後から 100℃ の温度で
1 時間攪拌保持し、白濁状態溶液を得た。この時の両溶液の配合量比は、チタン
10 原子を基準として、リン原子のモル比率が 2.0 に調整されたものとなっていた
。得られた白色析出物を濾別し、水洗乾燥し重合触媒とした。

225 部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気 255℃
、常圧下に維持された条件下に、179 部の高純度テレフタル酸と 95 部のエチ
レングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生
15 する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を 4 時間反
応を完結させた。この時のエステル化率は、98% 以上で、生成されたオリゴマ
ーの重合度は、約 5～7 であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー 225 部を重縮合反応槽に移し、重
縮合触媒として、上記で作成した触媒を 3.34 部投入し、かつポリエステルと
20 ミクロに相分離する化合物を添加混合しさらに 1 mmHg まで減圧し、以下常法
に従い重合を行い、ペレット状に裁断し、固有粘度 0.63 のポリエチレンテレ
フタレート粒（以下ポリエチレンテレフタレートチップと称する）を得た。表 5
に添加混合した化合物、化合物の χ の値、添加量を示す。

このポリエチレンテレフタレートチップを、図 6 B に示す形状を有する吐出孔
25 を 24 組備えた紡糸口金から 275℃ で熔融吐出し、吐出されたコア部とフィ
ン部を接合させながら、横吹紡糸筒内で冷却して 1000 m/分の速度で巻き取
った。

次いで、巻取ったフィラメント糸を、温度 90℃ のホットローラーと温度 15

0℃のスリットヒーターを備えた延伸機を用いて、倍率2.55倍で延伸熱処理し、60dtex/24フィラメントのフィラメント糸を得た。

得られたフィラメント糸を20ゲージの筒編地となし、該筒編地を濃度40g/リットルの水酸化ナトリウム水溶液中で20分間煮沸処理し、アルカリ減量処

5 理を行った。

表5に各実施例の紡糸調子、口金異物高さ、織物風合い等を示す。

比較例8、9

重合触媒を三酸化アンチモンとすること以外は、それぞれ実施例15および18と同様にしてポリエチレンテレフタレートチップを作成し、フィラメント糸を
10 作成し、それぞれ比較例8および9とした。表5に各実施例の紡糸調子、口金異物高さ、織物風合い等を示す。

表 5

	化合物	χ	添加量 (重量%)	フィン の数	S_B/S_A	L_B/D_A	W_B/D_A	紡糸 調子	異物 高さ (μm)	フィン部分離率		織物の 風合い
										表層部 (%)	中心部 (%)	
実施例13	PEG	0.08	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	12	62	44	B
実施例14	PEG	0.08	3.0	6	1/4	0.8	1/5	A	9	66	47	A
実施例15	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ 基グラフトPEG	0.25	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	10	72	51	A
実施例16	PE(30)-PMMA(70) 共重合体	0.33	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	13	78	59	A
実施例17	PE(90)-PMMA(10) 共重合体	1.3	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	12	89	68	A
実施例18	PE	2.2	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	14	70	52	B
実施例19	PMMA	2.3	3.0	4	1/4	1.0	1/5	A	21	71	54	B
実施例20	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ 基グラフトPEG	0.25	0.3	4	1/4	1.0	1/5	A	17	63	41	B
実施例21	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ 基グラフトPEG	0.25	4.0	4	1/3	1.5	1/4	A	15	79	60	A
比較例 8	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}$ 基グラフトPEG	0.25	3.0	4	1/4	1.0	1/5	B	55	70	53	A
比較例 9	PE	2.2	3.0	4	1/4	1.0	1/5	C	61	71	53	B

実施例 22、23

実施例 22 においては、実施例 15 で得たフィラメント糸 A と、ポリエチレンテレフタレートチップを、扁平吐出孔 ($L/D=5$) を 18 組備えた口金から、溶融吐出し 1500 m/分 で巻き取った後、予熱温度 90℃、倍率 2.7 倍にて
5 延伸し、40 d t e x / 18 フィラメントとしたフィラメント糸 B とを圧空圧 1.5 k g / c m²、オーバーフィード率 1.5 % でインターレースノズルにより、交絡を施して、混織糸を作製した。

上記混織フィラメント糸を用いて、S300T/M の撚糸を施したものを、経糸・緯糸に用いて羽二重織物を織成した。リラックス処理後、熱セットし、さら
10 に 20 % アルカリ減量処理を施した。フィラメント糸 A、フィラメント糸 B の収縮率と混織比率および得られた織物におけるフィン部の分離率と織物の風合を表 6 に示す。

実施例 23 においては、艶消剤として 0.05 重量 % の酸化チタンを含む、固有粘度 0.64 のポリエチレンテレフタレートチップを、図 6 B に示す形状を有
15 する吐出孔を 24 組備えた紡糸口金から 275℃ で溶融吐出し、吐出されたコア一部とフィン部を接合させながら、横吹紡糸筒内で冷却して 2500 m/分 で巻き取り、予熱温度 90℃、倍率 1.8 で延伸した後、非接触ヒーター 150℃、オーバーフィード率 2 % にて弛緩熱処理を行って、60 d t e x / 24 フィラメントのフィラメント糸 A を得た。

20 また、ポリエチレンテレフタレートチップを、丸形吐出孔を 18 個もつ口金から、溶融吐出し 1500 m/分 で巻き取った後、予熱温度 90℃、延伸倍率 3.0 倍にて延伸し 40 d t e x / 18 フィラメントのフィラメント糸 B を得た。

上記フィラメント糸 A およびフィラメント糸 B を用い、実施例 23 と同様の方法で混織、製織し、アルカリ減量処理を施した。

25 実施例 22、23 において得られたフィラメント糸 A およびフィラメント糸 B の収縮率、混織比率および得られた織物におけるフィン部の分離率と織物の風合を表 6 に示す。なお、ここでいう混織比率は、混織糸全体 (フィラメント糸 A の重量 + フィラメント糸 B の重量) に対するフィラメント糸 A の混織比率をいう。

表 6

	フィラメント系A			フィラメント系B	フィン部の分離率		織物の 風合い
	沸水 収縮率 (%)	乾熱 収縮率 (%)	混合 比率 (%)	沸水 収縮率 (%)	表層部 (%)	中心部 (%)	
実施例22	8	0.5	60	8	53	38	B
実施例23	6	-5	54	6	52	37	A

5 実施例 24～32

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート(TBT)0.009部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート(TEPA)0.035部を添加し、エステル交換反応を終了させた。このときの $M_p/M_{Ti}=3$ 、 $M_p+M_{Ti}=35$ である。

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.63、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエチレンテレフタレートを得た。さらに得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いチップ化した。

このポリエチレンテレフタレートチップを、図6Bに示す形状を有する吐出孔を24組備えた紡糸口金から275℃で熔融吐出し、吐出されたコア一部とフィン部を接合させながら、横吹紡糸筒内で冷却して1000m/分の速度で巻き取った。

次いで、巻取ったフィラメント糸を、温度90℃のホットローラーと温度150℃のスリットヒーターを備えた延伸機を用いて、倍率2.55倍で延伸熱処理し、60dtex/24フィラメントのフィラメント糸を得た。

得られたフィラメント糸を20ゲージの筒編地となし、該筒編地を濃度40g

／リットルの水酸化ナトリウム水溶液中で20分間煮沸処理し、アルカリ減量処理を行った。

表7に各実施例の紡糸調子、口金異物高さ、織物風合い等を示す。

比較例10、11

- 5 テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。
- 10 その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを表に示す量を添加して290℃まで昇温し、(26.67Pa)以下の高真空にて重縮合反応を行ってポリエチレンテレフタレートを得た。さらに、得られたポリエチレンテレフタレートを常法に従いチップ化した。
- 15 上記ポリエチレンテレフタレートチップを用いたこと以外は、実施例26および29と同様にしてフィラメント系を作成し、それらを比較例10および11とした。表7に各実施例の紡糸調子、口金異物高さ、織物風合い等を示す。

表7

化合物	Ti化合物		P化合物		Sb化合物		λ	添加 量 重量%	フィ ン の 数	S_p/S_A	L_p/D_A	W_p/D_A	紡糸 調子	異物 高さ μm	フィンの分離率		織物の 風合い
	種類	含有量 mmol%	種類	含有量 mmol%	種類	含有量 mmol%									表面部 %	中心部 %	
実施例24	PEG	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.08	3.0	4	1/4	1.0	1/5	10	63	40	B
実施例25	PEG	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.08	3.0	6	1/4	0.8	1/5	8	67	46	A
実施例26	$C_{16}H_{33}$ 基 グラフトPEG	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.25	3.0	4	1/4	1.0	1/5	10	71	52	A
実施例27	PE(30)- PMMA(70) 共重合体	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.33	3.0	4	1/4	1.0	1/5	12	77	61	A
実施例28	PE(90)- PMMA(10) 共重合体	TBT	5	TEPA	30	—	—	1.3	3.0	4	1/4	1.0	1/5	11	86	67	A
実施例29	PE	TBT	5	TEPA	30	—	—	2.2	3.0	4	1/4	1.0	1/5	14	71	52	B
実施例30	PMMA	TBT	5	TEPA	30	—	—	2.3	3.0	4	1/4	1.0	1/5	22	70	53	B
実施例31	$C_{16}H_{33}$ 基 グラフトPEG	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.25	0.3	4	1/4	1.0	1/5	16	66	43	B
実施例32	$C_{16}H_{33}$ 基 グラフトPEG	TBT	5	TEPA	30	—	—	0.25	4.0	4	1/3	1.5	1/4	16	80	59	A
比較例10	$C_{16}H_{33}$ 基 グラフトPEG	—	—	—	—	Sb_2O_3	31	0.25	3.0	4	1/4	1.0	1/5	57	71	52	A
比較例11	PE	—	—	—	—	Sb_2O_3	31	2.2	3.0	4	1/4	1.0	1/5	65	73	52	B

実施例 3 3、3 4

実施例 3 3 においては、実施例 2 6 で得たフィラメント糸 A と、ポリエチレンテレフタレートチップを、扁平吐出孔 ($L/D=5$) を 18 組備えた口金から、溶融吐出し 1500 m/分 で巻き取った後、予熱温度 90℃、倍率 2.7 倍にて
5 延伸し、40 d t e x / 18 フィラメントとしたフィラメント糸 B とを圧空圧 1.5 k g / c m²、オーバーフィード率 1.5 % でインターレースノズルにより、交絡を施して、混織糸を作製した。

上記混織糸を用いて、S 3 0 0 T / M の撚糸を施したものを、経糸・緯糸に用いて羽二重織物を織成した。リラックス処理後、熱セットし、さらに 20 % アルカリ減量処理を施した。フィラメント糸 A、フィラメント糸 B の収縮率と混織比率および得られた織物におけるフィン部の分離率と織物の風合を表 8 に示す。
10

実施例 3 4 においては、艶消剤として 0.05 重量 % の酸化チタンを含む、固有粘度 0.64 のポリエチレンテレフタレートチップを、図 6 B に示す形状を有する吐出孔を 24 組備えた紡糸口金から 275℃ で溶融吐出し、吐出されたコア
15 一部とフィン部を接合させながら、横吹紡糸筒内で冷却して 2500 m/分 で巻き取り、予熱温度 90℃、倍率 1.8 で延伸した後、非接触ヒーター 150℃、オーバーフィード率 2 % にて弛緩熱処理を行って、60 d t e x / 24 フィラメントのフィラメント糸 A を得た。

また、ポリエチレンテレフタレートチップを、丸形吐出孔を 18 個もつ口金から、溶融吐出し 1500 m/分 で巻き取った後、予熱温度 90℃、延伸倍率 3.0 倍にて延伸し 40 d t e x / 18 フィラメントのフィラメント糸 B を得た。
20

上記フィラメント糸 A およびフィラメント糸 B を用い、実施例 3 3 と同様の方法で混織、製織し、アルカリ減量処理を施した。

実施例 3 3、3 4 において得られたフィラメント糸 A およびフィラメント糸
25 B の収縮率と混織比率および得られた織物におけるフィン部の分離率と織物の風合を表 8 に示す。

表 8

	マルチフィラメントA			マルチフィラメントB	フィン部の分離率		織物の 風合い
	沸水 収縮率 (%)	乾熱 収縮率 (%)	混合 比率 (%)	沸水 収縮率 (%)	表層部 (%)	中心部 (%)	
実施例33	8.3	0.6	60	15.6	50	35	B
実施例34	6.1	-4.0	54	16.1	56	39	A

以下、実施例35～40、比較例12～13により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

5 (1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

(2) ポリマー吐出状態

10 紡糸中に、紡糸口金より吐出されているポリマーの吐出状態を観察し、次の基準で吐出状態を格付けした。複合紡糸開始1時間後、3日後および、7日後に観察を行った。

レベル1：吐出糸条がほぼ一定の流下線を描いて、安定に走行している。

レベル2：吐出糸条に小さな屈曲、ピクツキ、旋回等が見られる。

レベル3：吐出糸条が大きく屈曲、ピクツキあるいは旋回している。一部ポリマーが紡糸口金面に接触し、断糸が頻発している。

15 (3) 中空率(%)

ポリエステル繊維断面顕微鏡写真で、各単糸断面の中空部面積(A)および断面を囲む面積(B)を測定し、下記式で計算し、測定した全単糸横断面についての平均値を中空率(%)とした。

$$\text{中空率}(\%) = A/B \times 100$$

20 (4) 織度斑(U%)

ツェルペーガーウースター社製のUSTER TESTER 4型を用い400m/分の走行速度で測定した。

(5) 毛羽数(個/10⁶m)

パッケージ巻き（あるいはパーン巻き）としたポリエステル繊維250個を、毛羽検出装置付きの整経機に掛けて、400m/分の速度で、42時間整経引き取りした。整経機が停止するごとに、目視で毛羽の有無を確認し、確認された毛羽の全個数を繊維糸条長10⁶mあたりに換算し、毛羽数とした。

5 (6) 染斑

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、染料（テラシールブルーGFL）を用い、100℃、40分染色し、均染性を検査員が目視にて下記基準で格付けした。

レベル1：均一に染色されており、染斑がほとんど認められない

10 レベル2：縞状あるいは斑点状の染斑が少し認められる

レベル3：縞状あるいは斑点状の染斑が一面に認められる

(7) 強度・伸度

JIS-L1013に準拠して測定した。

(8) 風合い

15 キシミ感、とふくらみ、柔軟性、軽量感の面から、熟練者5名により極めて良好（優）、良好（良）、不良（不可）の三段階にランク付けを行い、その平均値から算出した。

実施例35

20 チタン化合物、リン化合物、触媒の夫々の調整、オリゴマーの生成は実施例1と同様にして行った。

25 このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行い、炭素数が8～20で平均炭素数が14であるアルキルスルホン酸ナトリウムを0.6重量%添加し、反応終了後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタ

レート固有粘度は0.63であった。

得られたポリエステルペレットを常法で乾燥した後、熔融押出機（スクリュウ
ーエクストルuder）を装備した紡糸機に導入し、熔融し、290℃に保たれた
スピンプロックに装備された紡糸パックに導入し、熔融吐出し、該吐出糸条を冷
却固化させた後に油剤を付与し、次いでインターレースを付与した後に1400
5 m/分の速度で引取り巻き取った。得られた未延伸糸を、予熱ローラー温度90
℃、熱セットヒーター（非接触式）温度200℃、延伸倍率2.3倍、延伸速度
800m/分で延伸した後、インターレースを付与して83d tex/24フィ
ラメント、中空率15%のポリエステル異形断面繊維を得た。紡糸では、口金吐
10 出孔周辺に異物の蓄積が認められず、ポリマー吐出状態は長期間にわたり安定し
ていた。

得られた繊維を経糸及び緯糸に用い、羽二重に製織し、常法にしたがって清
廉、熱セット、アルカリ減量加工（減量率15%）、染色を施して無地の染め織物
を得た。得られた繊維及び織物の評価結果を表9に示す。

15 比較例12

実施例35において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの1.3%濃度エチレ
ングリコール溶液に変更し、その投入量を4.83部とし、さらに安定剤として
トリメチルホスフェートの25%エチングリコール溶液0.121部を投入し
たこと以外は同様の操作を行い固有粘度0.63のポリエステルを得た。このポ
20 リエステルを実施例1と同じ方法、条件で紡糸、延伸を行い、83d tex/2
4フィラメントのポリエステル異形断面繊維を得た。紡糸では、時間の経過にと
ともに紡糸口金吐出孔周辺に異物が成長し、吐出糸条の屈曲、ピクツキおよび旋
回が認められた。さらに実施例1と同様にして染め織物を得た。得られた繊維及
び織物の結果を表9に示す。

表 9

	実施例 3 5	比較例 1 2
重縮合触媒	TP1-2.0	Sb ₂ O ₃
ポリマー吐出状態 (レベル)		
紡糸1時間後	1	2
紡糸3日後	1	3
紡糸7日後	1	3
織度斑 (U%)		
紡糸1時間後	0.6	0.8
紡糸3日後	0.5	1.2
紡糸7日後	0.5	1.8
毛羽 (個/10 ⁶ m)		
紡糸1時間後	0.06	1.1
紡糸3日後	0.07	2.5
紡糸7日後	0.07	3.2
染斑 (レベル)		
紡糸1時間後	1	2
紡糸3日後	1	3
紡糸7日後	1	3
風合い	優	優
強度 (cN/dtex)	2.2	2.1
伸度 (%)	33	32

実施例 3 6 ~ 3 7、比較例 1 3

- 5 単繊維の横断面形状を各々表 1 0 に示す値とする以外は実施例 3 5 と同じ方法、条件で紡糸、延伸を行い、ポリエステル異形断面繊維を得た。さらに実施例 3 5 と同様にして染め織物を得た。得られた織物の風合いを表 1 0 に示す。

比較例 1 3

- 10 単繊維の横断面形状を丸断面とする以外は実施例 3 5 と同じ方法、条件で紡糸、延伸を行い、ポリエステル異形断面繊維を得た。さらに実施例 3 5 と同様にして染め織物を得た。得られた織物の風合いを表 1 0 に示すが、キシミ感が全く無いものとなった。

表 1 0

	実施例 3 6	実施例 3 7	比較例 1 3
L 1 / L 2	2.0	0.8	—
h 2 / h 1	5.3	5.3	—
風合い	優	優	不良

実施例 3 8 ~ 4 0

- 繊維の中空率を各々表 1 1 に示す値とする以外は実施例 3 5 と同じ方法、条件で紡糸、延伸を行い、ポリエステル異形断面繊維を得た。さらに実施例 3 5 と同様にして染め織物を得た。得られた繊維及び織物の結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

	実施例 3 8	実施例 3 9	実施例 4 0
中空率 (%)	3	8	13
ポリマー吐出状態 (レベル)			
紡糸1時間後	1	1	1
紡糸3日後	1	1	1
紡糸7日後	1	1	1
織度斑 (U%)			
紡糸1時間後	0.5	0.4	0.4
紡糸3日後	0.5	0.3	0.4
紡糸7日後	0.5	0.4	0.4
毛羽 (個/10 ⁶ m)			
紡糸1時間後	0.05	0.04	0.05
紡糸3日後	0.05	0.03	0.04
紡糸7日後	0.04	0.04	0.05
染斑 (レベル)			
紡糸1時間後	1	1	1
紡糸3日後	1	1	1
紡糸7日後	1	1	1
風合い	優	優	優
強度 (cN/dtex)	2.6	2.2	1.8
伸度 (%)	39	33	24

請 求 の 範 囲

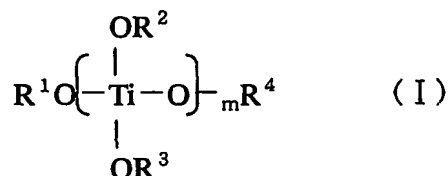
1. ポリエステルポリマーを主成分として含有し、異形断面を有するポリエステル繊維であって、

- 5 前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記混合物（1）が、下記成分（A）及び（B）：

- 10 (A) (a) 下記一般式（I）：



15

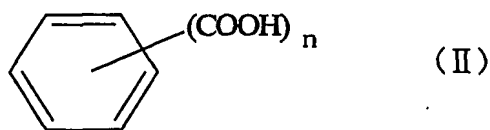
[上記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 m は1～4の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、あるいは互いに異なっ

20

ていてもよい。]

により表されるチタンアルコキシド、及び

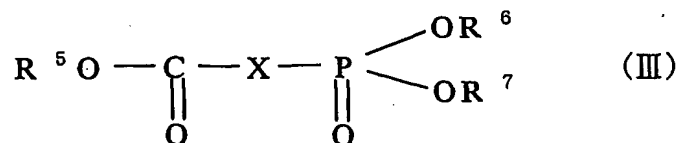
(b) 前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：



[上記式（II）中、 n は、2～4の整数を表す]

- 25 により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、
からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分（A）と、

（B）下記一般式（III）：



5 [但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2$ (Y) (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す] により表される少なくとも 1 種からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

10 前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのミリ数値に対する比 (%) M_{T_1} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{\text{T}_1} \leq 1.5 \quad (\text{i})$$

$$1.0 \leq M_p + M_{\text{T}_1} \leq 1.00 \quad (\text{ii})$$

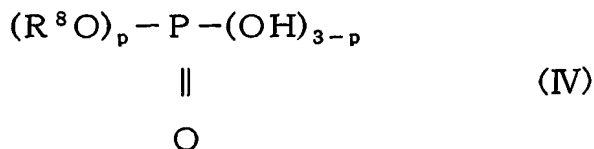
を満足する配合量で用いられ、

前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

20 (d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



25

[上記式 (IV) において、 R^8 は 1～20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6～20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、p は 1 又は 2 の整数を表す。] により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (D) と、

の反応生成物である

ことを特徴とする異形断面ポリエステル繊維である。

2. 前記触媒用混合物(1)の成分(A)及び前記触媒用反応生成物(2)の成分(C)の各々において、チタンアルコキシド(a)及びチタンアルコキシド(c)の各々と、一般式(II)の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比が2:1~2:5の範囲にある、請求の範囲第1項に記載の異形断面ポリエステル繊維。
3. 前記触媒用反応生成物(2)において、成分(D)の成分(C)に対する反応量比が、成分(D)に含まれるリン原子のモル量の成分(C)に含まれるチタン原子のモル量の比(P/Ti)に換算して、1:1~3:1の範囲内にある、請求の範囲第1項または第2項に記載の異形断面ポリエステル繊維。
4. 前記触媒用反応生成物(2)に用いられる一般式(IV)のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。
5. 前記芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールエステルとのエステル交換反応により製造されたジエステルである、請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。
6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカンメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。
7. 繊維横断面が扁平形状であり、該扁平形状が長手方向に丸断面形状の3~6個が接合した形状を有している、請求の範囲項1~6項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。

8. 無機粒子が、繊維重量を基準として0.2～10重量%含有されている、請求の範囲第7項に記載の異形断面ポリエステル繊維。

9. 繊維横断面において、長軸の幅Aと該長軸に直行する短軸の最大幅Bとの比A/Bで表される偏平度が、3～6である、請求の範囲第7項または第8項に記載の異形断面ポリエステル繊維。

10. 繊維横断面において、短軸の最大幅Bと最小幅C（丸断面形状の接合部で最小の幅）との比B/Cで表される異形度が、1より大きく、かつ、5未満である、請求の範囲第7～9項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。

11. 繊維横断面が、コア一部と該コア一部から外側へ突出した3～8個フィン部からなり、下記式(iii)で定義する突起係数が0.3～0.7である、請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。

$$\text{突起係数} = (a_1 - b_1) / a_1 \quad (\text{iii})$$

[但し、上記式中、 a_1 は繊維断面内面壁の内接円中心からフィン部頂点までの長さ、 b_1 は繊維断面内面壁の内接円の半径を示す。]

12. 結晶化度が30%以下である、請求の範囲第11項に記載の異形断面ポリエステル繊維。

13. 沸水収縮率が15～70%である、請求の範囲第11項または第12項に記載の異形断面ポリエステル繊維。

14. ポリエステル繊維が、コア一部と、該コア一部の長さ方向に沿ってコア一部から放射状に突出した複数のフィン部とからなり、かつ下記式(iv)～(vi)を同時に満足している断面形状を有する繊維を、アルカリ減量処理して、該フィン部の少くとも一部を該コア一部から分離させたポリエステル繊維である、請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の異形断面ポリエステル繊維。

$$1/20 \leq S_B / S_A \leq 1/3 \quad (\text{iv})$$

$$0.6 \leq L_B / D_A \leq 3.0 \quad (\text{v})$$

$$W_B / D_A \leq 1/4 \quad (\text{vi})$$

(S_A はコア一部の断面積、 D_A はコア一部の断面が真円のときはその直径また真円でないときはその外接円直径を表わし、また S_B 、 L_B および W_B はそれぞれフ

イン部の断面積、最大長さおよび最大幅を表わす。)

15. アルカリ減量処理前のポリエステル繊維に、下記式 (vii) で表される相溶性パラメーター χ が 0.1 ~ 2.0 である化合物が、該ポリエステル繊維重量を基準として 0.5 ~ 5.0 重量% 含有されている、請求の範囲第 14 項に記載

5 の異形断面ポリエステル繊維。

$$\chi = (V_a / RT) (\delta a - \delta b)^2 \quad (\text{vii})$$

(V_a はポリエステルのモル容積 (cm^3/mol)、 R は気体定数 ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)、 T は絶対温度 (K)、 δa および δb はそれぞれポリエステルおよび化合物の溶解度パラメーター ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) を表わす。)

10 16. 繊維横断面が、三角形状部分と該三角形状の一つの頂点から延出している突出部とからなり、下記関係式 (viii) 及び (ix) を同時に満足し、かつ、該三角形状部分内に 3 ~ 15 % の中空部を有する形状である、請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれかに記載のポリエステル異形断面繊維。

$$0.7 \leq L_1 / L_2 \leq 3.0 \quad (\text{viii})$$

$$15 \quad 3.0 \leq h_2 / h_1 \leq 10.0 \quad (\text{ix})$$

(L_1 は三角形状部分と突出部との連結点から突出部他端までの距離、 L_2 は三角形状部分と突出部との連結点と、該連結点に対する三角形状部分の対辺との間の距離、 h_1 は突出部の幅、 h_2 は三角形状部分と突出部との連結点に対する三角形状部分の対辺の長さを示す。)

20 17. 下記一般式 (V) で表される有機スルホン酸金属塩が、ポリエステル繊維重量を基準として 0.5 ~ 2.5 重量% 含有されている、請求の範囲第 16 記載のポリエステル異形断面繊維。



25 (R^9 は炭素数 3 ~ 30 のアルキル基または炭素数 7 ~ 40 のアリール基もしくはアルキルアリール基、 M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を示す。)

図 1

(a)



(b)



(c)



図 2

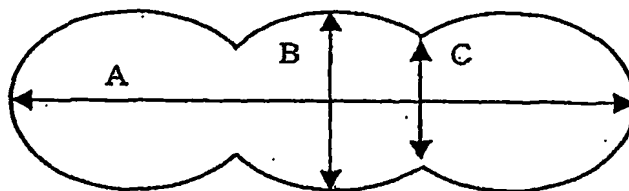


図 3

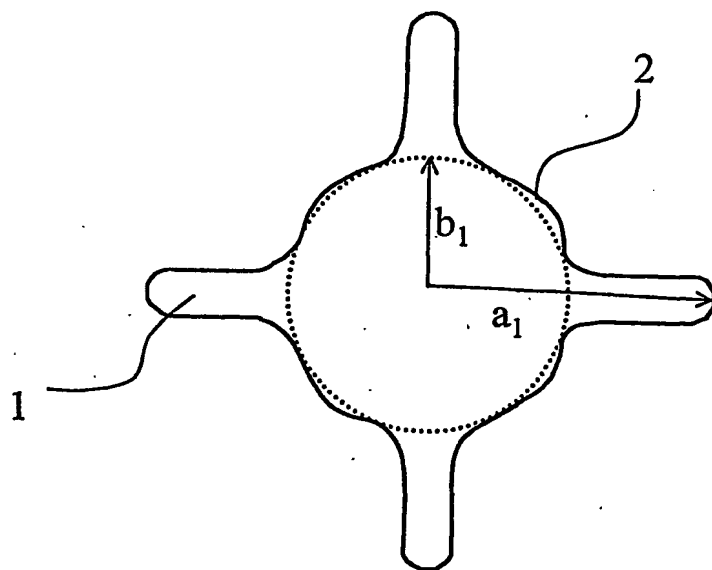


図 4

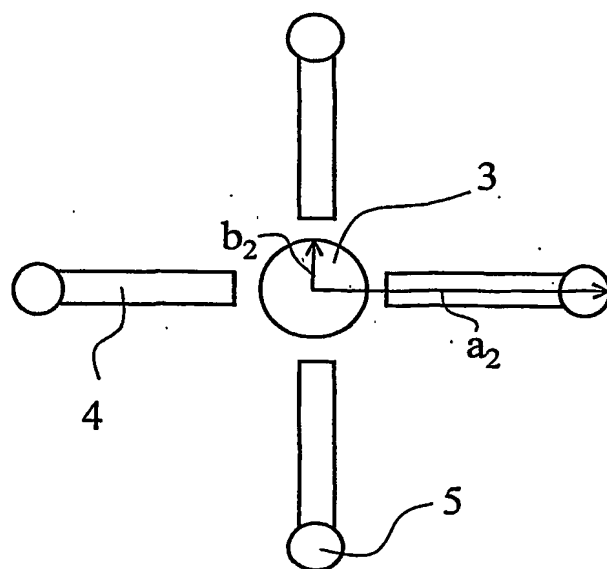


図 5

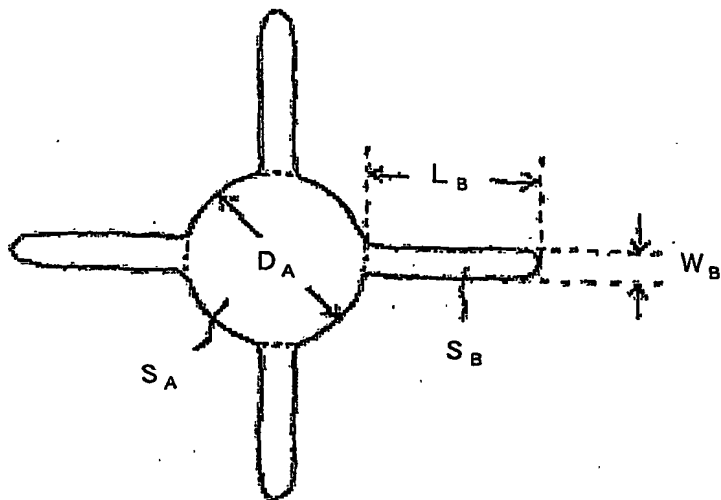


図 6

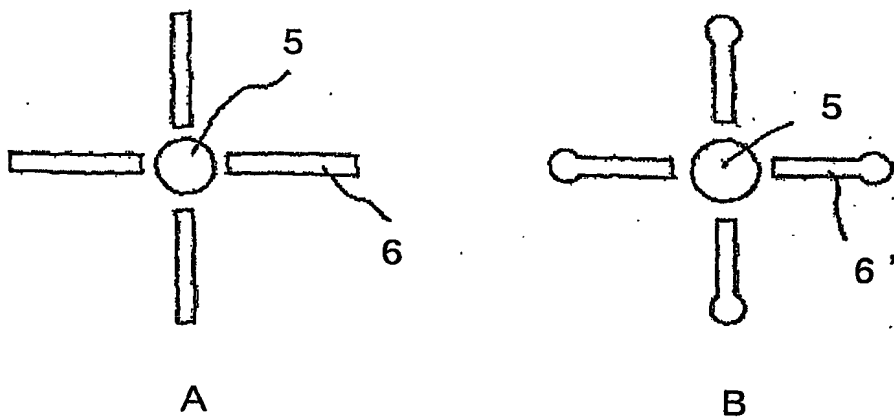


図 7

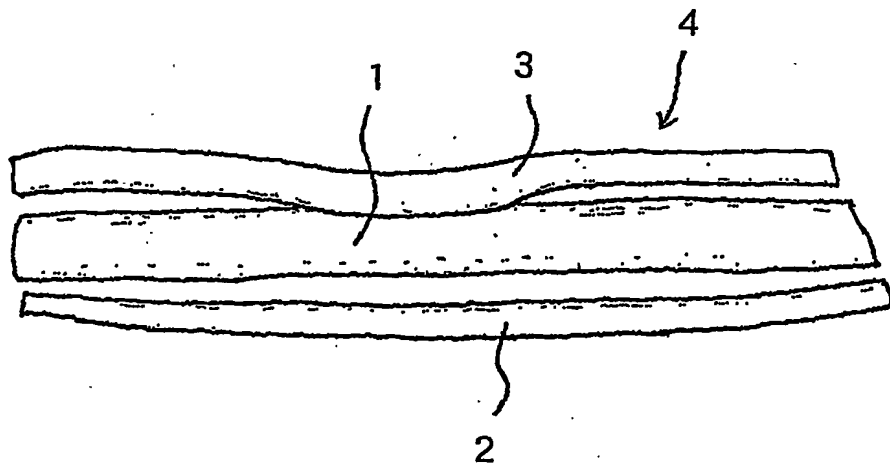


図 8

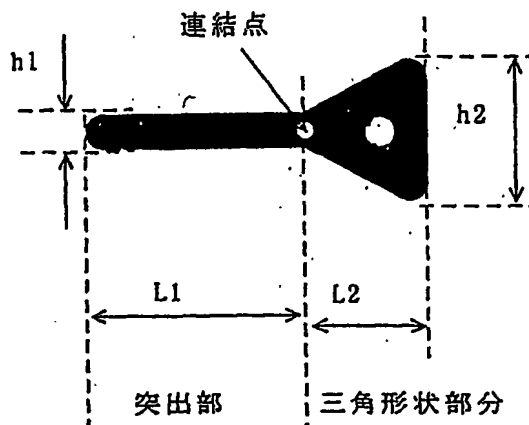
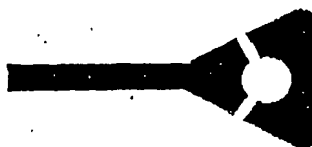


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/62, C08G63/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 54-45397 A (Teijin Ltd.), 10 April, 1979 (10.04.79), Full text (Family: none)	1-6 7-17
X Y	JP 54-43295 A (Teijin Ltd.), 05 April, 1979 (05.04.79), Full text (Family: none)	1, 3-6 7-17
X Y	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-6 1, 2, 5, 6, 7-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2004 (07.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile.No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd.), 21 November, 2001 (21.11.01), Full text & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1, 5, 6 1, 5, 6, 7-17
Y	US 4254018 A (Akzona Inc.), 03 March, 1981 (03.03.81), Full text & JP 53-106751 A	1, 2, 5, 6, 7-17
P, X	JP 2003-293222 A (Teijin Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1, 2, 5, 6
P, X	JP 2003-160656 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-6
P, X	JP 2003-160655 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 63-12737 A (Teijin Ltd.), 20 January, 1988 (20.01.88), Full text (Family: none)	7-10
Y	JP 10-96119 A (Teijin Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Full text (Family: none)	11-13
Y	JP 10-25633 A (Teijin Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Full text (Family: none)	11-13
Y	JP 9-111539 A (Teijin Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Full text (Family: none)	14, 15
Y	EP 758027 A (Teijin Ltd.), 12 February, 1997 (12.02.97), Full text & WO 96/27036 A	14, 15
Y	EP 1209260 A (Teijin Ltd.), 29 May, 2002 (29.05.02), Full text & JP 2001-146635 A & WO 01/81662 A	16, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-278971 A (Teijin Ltd.), 10 November, 2001 (10.11.01), Full text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/62, C08G63/87

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 54-45397 A (帝人株式会社) 1979. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-6 7-17
X Y	J P 54-43295 A (帝人株式会社) 1979. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6 7-17
X Y	J P 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6 1, 2, 5, 6, 7-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd) 2001. 1 1. 21, 全文 & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1, 5, 6 1, 5, 6, 7-17
Y	US 4254018 A (Akzona Incorporated) 1981. 0 3. 03, 全文 & JP 53-106751 A	1, 2, 5, 6, 7-17
P, X	JP 2003-293222 A (帝人株式会社) 2003. 1 0. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6
P, X	JP 2003-160656 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2003-160655 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 63-12737 A (帝人株式会社) 1988. 01. 2 0, 全文 (ファミリーなし)	7-10
Y	JP 10-96119 A (帝人株式会社) 1998. 04. 1 4, 全文 (ファミリーなし)	11-13
Y	JP 10-25633 A (帝人株式会社) 1998. 01. 2 7, 全文 (ファミリーなし)	11-13
Y	JP 9-111539 A (帝人株式会社) 1997. 04. 2 8, 全文 (ファミリーなし)	14, 15
Y	EP 758027 A (TEIJIN LIMITED) 1997. 02. 1 2, 全文 & WO 96/27036 A	14, 15
Y	EP 1209260 A (TEIJIN LIMITED) 2002. 05. 2 9, 全文 & JP 2001-146635 A & WO 01/81662 A	16, 17
A	JP 2001-278971 A (帝人株式会社) 2001. 1 0. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-17